

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

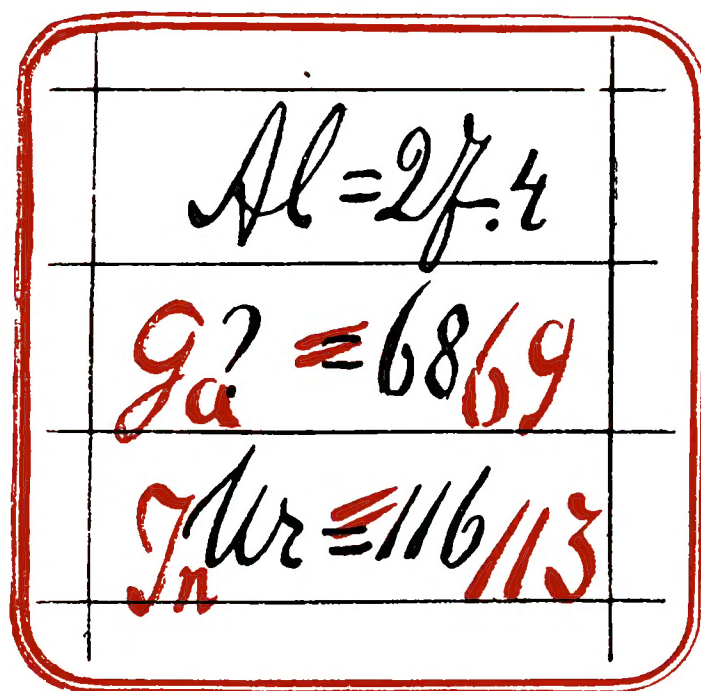
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ
И ТЕХНИКИ

~ КЛАССИКИ НАУКИ ~



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ
ПЕРИОДИЧЕСКИЙ
ЗАКОН

РЕДАКЦИЯ,
СТАТЬЯ И ПРИМЕЧАНИЯ
Б. М. КЕДРОВА



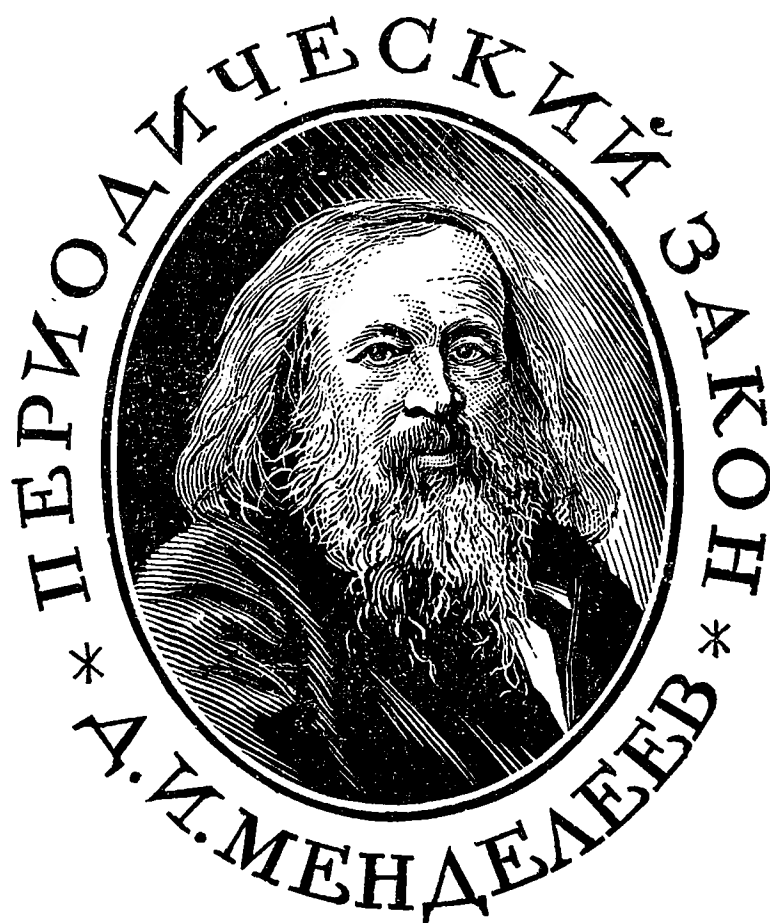
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1958

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия:

академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *К. М. Быков*,
академик *Б. А. Казанский*, академик *О. Ю. Шмидт*, академик
Н. Н. Андреев, академик *Д. И. Щербаков*, академик *П. Ф. Юдин*,
член-корреспондент АН СССР *Б. Н. Делоне*, член-корреспондент АН СССР
Х. С. Коштаянц,
член-корреспондент АН СССР *А. М. Самарин*, профессор *Д. М. Лебедев*,
профессор *Н. А. Фигуровский*, кандидат философских наук *И. В. Кузнецов*
(заместитель председателя)



РЕДАКЦИОННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- { } — в фигурные скобки (парантезы) заключаются те слова, в частности те заголовки, которые отсутствуют в подлиннике и которые добавлены редакцией.
- < > — в угловые скобки заключены те слова и фразы, которые отсутствовали в первоначальном тексте работы, но в последующих изданиях или при переводе на иностранный язык были добавлены автором.
- [54] — цифры, заключенные в квадратные скобки и набранные светлым шрифтом, указывают страницы того литературного источника, где была опубликована данная работа и по которому она воспроизводится в данной книге.
- [401] — цифры, набранные жирным шрифтом и поставленные в квадратные скобки, означают номера выносок или дополнений в «Основах химии».
- ⊙ — означает, что к этому месту текста дано примечание редакции, которое помещено в этом, т. е. основном, томе.
- ⊙
⊙ — означает, что к этому месту текста дано примечание редакции, которое будет помещено в дополнительном томе.
-

ОСНОВНЫЕ СТАТЬИ



[illegible]

Фотокопия 1. Автограф раннего варианта периодической системы элементов.

[illegible]

**ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ,
ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ
И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ**

				Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
				V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
				Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
				Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
				Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.	
				Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24		Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4		? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28		? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31		As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32		Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5		Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39		Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40		Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45		Ce = 92		
		? Er = 56		La = 94		
		? Yt = 60		Di = 95		
		? In = 75,6		Th = 118?		

Д. Менделеев.

{Отдельное издание 1 марта 1869 г.}

СООТНОШЕНИЕ СВОЙСТВ С АТОМНЫМ ВЕСОМ ЭЛЕМЕНТОВ

[60] Систематическое распределение элементов подвергалось в истории нашей науки многим разнообразным превращениям. Наиболее распространенное разделение их на *металлы* и *металлоиды* опирается как на физические различия, замечаемые между многими простыми телами, так и на различия в характере окислов и соответственных им соединений. Но то, что казалось при первом знакомстве с предметом ясным и абсолютным, то при ближайшем знакомстве с ним совершенно потеряло свое значение. С тех пор как стало известным, что один элемент, как, например, фосфор, может являться и в состоянии металлоида, и в металлическом виде, стало невозможным опираться на различия в физических признаках. Образование основных и кислотных окислов не представляет также ручательства сколько-либо точного, по той причине, что между резко основными и кислотными окислами существует ряд окислов переходных, куда, например, должно отнести окислы: висмута, сурьмы, мышьяка, золота, платины, титана, бора, олова и многих других. Притом аналогия соединений таких металлов, как висмут, ванадий, сурьма и мышьяк с соединениями фосфора и азота; теллура с селеном и серой; также как кремния, титана и циркона с оловом, не позволяет уже ныне строго держаться, в разделении простых тел,

различия между металлами и металлоидами. Исследования металлоорганических соединений, показавшие, что сера, фосфор и мышьяк образуют соединения совершенно того же разряда, как и ртуть, цинк, свинец и висмут, служат еще более ясным подтверждением справедливости предыдущего заключения.

Те системы простых тел, которые основаны на *отношении их к водороду и кислороду*, представляют также много шаткого, заставляют отрывать члены, несомненно представляющие великое сходство. Висмут не соединен до сих пор с водородом, как [61] сходственные с ним элементы; азот, сходный с фосфором, образует чрезвычайно непрочные окислы и не окисляется прямо, в противоположность фосфору. Иод и фтор ясно различаются между собой тем, что первый соединяется с кислородом весьма легко, с водородом очень трудно, а последний не соединен до сих пор с кислородом, вытесняет последний, а с водородом образует очень прочное вещество. Магний, цинк и кадмий, составляющие столь естественную группу простых тел, относятся по этой системе к разным группам, так же, как медь и серебро. Талий, поэтому, оторвался от сходственных с ним щелочных металлов, свинец от сходственных с ним бария, стронция и кальция; даже самые естественные группы простых тел — палладий, родий и рутений, с одной стороны, и осмий, иридий, платина — с другой, должны быть в этом отношении поставлены далеко друг от друга.

Распределение элементов по их *электрохимическому порядку* история химии отнесла к столь же мало удачным попыткам, как и те, какие были сделаны для распределения по их относительному сродству. При столь разнообразных отношениях, какие существуют между простыми телами, нельзя и думать систему их представить в виде одного непрерывного ряда, потому что отношения тел бывают чрезвычайно разнообразны. Притом, распределяя тела по сродству или по электрическому порядку, невольно упускают из вида обратность реакций, составляющую существенное свойство химических отношений. Если цинк разлагает воду, то и водород разлагает окись цинка. Хлор вытесняет кислород, но и кислород то же делает с хло-

ром, что видим в самом получении хлора, которое состоит в окислении хлористого водорода. Это совершенно ускользает от внимания тех, кто стремится распределить элементы в непрерывный ряд.

Наконец, в последнее время большинство химиков склоняется, по-видимому, достигнуть точного распределения элементов на *основании их атомности*. В самом принципе этого направления существует много шаткого. Вызвано это учение исследованием органических и особенно металлоорганических соединений, применимостью к ним закона четных паев, общего понятия о пределе химических соединений и стремлением обойти гибкое учение о типах. Эти отношения не применимы или мало применимы к соединениям других элементов, так, например, азот образует уже [62] многие нечетнопайные соединения, так же, как и ртуть. Такие элементы, как ванадий, молибден и вольфрам, марганец, хром, уран, мышьяк, сурьма и элементы платиновой группы, образуют соединения различной атомности, столь характерные и так мало похожие на то представление, которое мы получаем при знакомстве с органическими соединениями, что нет возможности, по крайней мере в настоящее время, и думать применить к пониманию соединений этих элементов строгого понятия об их атомности. Для алюминия вовсе не известно соединений, заключающих один атом этого элемента, для меди и ртути соединения закиси, где эти элементы суть одноатомные, представляют во многих отношениях более прочные соединения, чем соединения, отвечающие окиси, так что эти элементы, подобно серебру, в солях закиси суть элементы одноатомные, тогда как в солях окиси они суть элементы двуатомные. Свинец по его металлоорганическим соединениям оказывается элементом четырехатомным, тогда как его минеральные соединения заставляют считать его двуатомным; иод в некотором смысле есть элемент трехатомный, фосфор 3—5-атомен. При определении атомности элемента приходится делать вывод об ней на основании частичного состава произвольно избранных соединений. Если избрать, например, для меди двуххлористую медь, как предельное соединение, то оказывается, что предельное соеди-

нение меди есть тело очень непрочное, легко дающее соединение неопредельное — полухлористую медь, где медь есть элемент одноатомный. Если же избирать высшие, даже мало прочные соединения, как такие, по которым определяется атомность, то можно даже сомневаться в атомности водорода, потому что в перекиси водорода находится соединение одного атома водорода с одним атомом кислорода, как и в окиси меди или ртути. Тогда мышьяк, фосфор и азот, сурьму и пр. должно признать за элементы пятиатомные и даже семиатомные, иод (по соединениям с хлором) нужно будет признать элементом трех- или пятиатомным, а может быть еще и высшей атомности. Тогда атомность таких элементов, как марганец и алюминий, окажется почти невозможным установить. Марганцовокалиевая соль, аналогическая с хлорнокалиевою солью, до того может влиять на решение вопроса об атомности, что или марганец окажется элементом одноатомным, как хлор, или хлор надо будет счесть элементом 2-, 4- или 6-атомным, как марганец.

[63] Если принять, что кислородные соединения не могут служить руководящим принципом для определения атомности элементов, потому что кислород, по понятиям этого учения, может присоединяться к телам, в неопределенно большом количестве (так как может быть втиснут между каждым двумя элементами), тогда окажутся совершенно неразъяснимыми: атомность многих элементов; та аналогия, которая установлена в минеральной химии между соответственными соединениями хлора и кислорода; то обстоятельство, что присоединение кислорода имеет свою определенную границу, что мы видим в образовании многих кислородных солей, заключающих обыкновенно не более четырех паев кислорода (например, хлорные соли, $MClO^4$, сернокислые соли, M^2SO^4 , фосфорнокислые соли, M^3PO^4 $\odot$, соли мышьяковые, молибденовые, вольфрамовые, хромовые, марганцовые и целого ряда других кислот); станет непонятным то обстоятельство, что нередко кислородные соединения с меньшим количеством кислорода менее постоянны, чем те, которые содержат более кислорода, как, например, в кислородных соединениях Cl, Mn и т. д. Справедливость мнения о шаткости принципа атомности

элементов в применении к системе элементов очевидна из того, что поныне не выработалось ни одной строгой системы в этом отношении, а также из того, что при этой системе такие элементы, как кремний и бор, должны быть далеко удалены друг от друга, как серебро, медь и ртуть, сурьма и висмут, талий и цезий. Закон же четных паев, составляющий столь важную опору при изучении всех органических соединений, оказывается далеко не общим и может быть, по моему мнению, сравнен с законом симметрии кристаллических форм. В большинстве таких форм — каждой кристаллической плоскости имеется соответственная параллельная. Можно было бы из этого заключить, что не могут являться формы, в которых нет таких параллельных плоскостей; но, однако, такие формы, при ближайшем знакомстве с предметом, существуют: в тетраэдре есть симметрия, несмотря на отсутствие параллельных плоскостей. То же самое можно отнести и до числа паев. Четное число паев известных элементов будет представлять случай очевидной и явственной симметрии; отсутствие четности в числе атомов будет представлять более редкое явление, подобное случаям гемиздриии. Что же касается до того видоизменения учения об атомности элементов, которое признает возможность перемены в этой атомности, то оно может служить только, как лучшее доказательство несостоятельности этого учения. Если углерод может быть четырех- и двуатомным, медь и ртуть могут быть двуатомными и одноатомными; если фосфор может быть пяти-, трех-, двухатомным, то отчего же не допустить, что и самые водород и хлор не могут быть одно-, двух-, трех- и т. д.- атомными, и тогда, конечно, не явится никакого затруднения в объяснении существования и строения какого угодно соединения; но зато не представится и никакой твердости в суждениях.

Таким образом, в настоящее время нет ни одного общего принципа, выдерживающего критики, могущего служить опорой при суждении об относительных свойствах элементов и позволяющего расположить их в более или менее строгую систему. Только относительно некоторых *групп элементов* не существует сомнения, что они образуют одно целое, представляют естественный ряд сходствен-

ных проявлений материи. Таковы группы: галоидов, металлов щелочных земель, группа азота и отчасти серы, спутников платины, спутников церия, да немногие другие. Существуют уже многочисленные попытки открыть законность в тех отношениях, какие замечаются в рядах элементов, принадлежащих *к одной* группе. Так, например, неоднократно проводилась параллель между литием, калием и натрием, с одной стороны, кальцием, стронцием и барием, хлором, иодом и бромом, с другой стороны; — кислородом, серой, селеном и теллуром, — азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой. Кремерс даже стремился, и с большим успехом в некоторых случаях, открыть отношение между членами этих групп; так, например, он составляет следующие ряды:

Литий, Натрий, Калий.
Магний, Цинк, Кадмий.
Кальций, Стронций, Барий.

Но такого рода отношения представлялись и представляются до сих пор нашему уму, как некоторые отрывочные сведения, не ведущие к полной системе элементов, а только оправдывающие распределение их по естественным группам. Открытие таких элементов, как рубидий, цезий и талий, вызывало сомнение в том, что наши сведения об элементарных телах весьма ограничены, и попытка их системы преждевременна, пока не появится гипотетическое основание, могущее послужить опорой для строгой системы. [65] Исследования о кратности атомных весов служили не раз, в особенности для Дюма, Петтенкофера, Соколова и других, поводом к указанию численных отношений между атомными весами элементов, составляющих одну группу, но, сколько мне известно, не послужили для систематического распределения всех известных элементов. Мне известна только одна попытка Ленссена (Анналы Либиха, 1857 г., т.т. 103 и 104) удовлетворить этому естественному требованию. Но его система триад простых тел страдает некоторой шаткостью, потому что в основании ее не лежит прочного начала. Ленссен старается

опереться, в триадном разделении элементов на их отношения по величине паев (в каждой триаде пай среднего элемента равен полусумме паев крайних элементов, как у Кремерса и др.), также на химическом сходстве и на окрашивании их соединений, но сопоставления последнего рода колеблются теми различиями, которые замечаются в цвете кобальтовых, хромовых, медных и многих других соединений, смотря по условиям, в которые они поставлены, и соединениям, в которых находятся. Однако в системе Ленссена замечаются естественные группы, часто весьма согласные с нашими общими понятиями; таковы, например, группы: калия, натрия и лития; бария, стронция и кальция; магния, цинка и кадмия; серебра, свинца и ртути; серы, селена и теллура; фосфора, мышьяка и сурьмы; осмия, платины и иридия; палладия, рутения и родия; вольфрама, ванадия и молибдена; тантала, олова и титана и др.; но кремний, бор и фтор; кислород, азот и углерод; хром, никкель и медь; бериллий, циркон[©] и уран едва ли могут быть поставлены в одни группы, как это делает Ленссен. В его системе притом проглядывает стремление подчинить естественную группировку элементов тройственности, которая едва ли согласна с естественностью и с тем, что мы не имеем уверенности в законченности ряда простых тел, нам известных. Для вновь открываемых элементов в его системе если и найдется место, то сопряженное с расстройством группы, считающейся замкнутой и законченной.

Предприняв составление руководства к химии, названного «Основы химии»,[©] я должен был остановиться на какой-нибудь системе простых тел, чтобы в распределении их не руководствоваться случайными, как бы инстинктивными побуждениями, а каким-либо определенно-точным началом. Выше мы видели почти полное отсутствие численных отношений в составлении систем [66] простых тел; а всякая система, основанная на точно наблюденных числах, конечно, будет уже в том отношении заслуживать предпочтение перед другими системами, не имеющими численных опор, что в ней останется мало места произволу. Числовые данные, относящиеся до простых тел, в настоящее время ограничены. Если физические свойства некоторых

и определены с достоверностью, то это относится только до весьма небольшого числа элементарных тел. Такие свойства, как, например, оптические и даже электрические или магнитные, конечно, не могут послужить опорой для системы, потому что одно и то же тело может представлять в этом отношении различия громадные, смотря по тому состоянию, в котором оно находится. Достаточно припомнить в этом отношении графит и алмаз, обыкновенный и красный фосфор, кислород и озон. Плотность в парообразном состоянии, определяющая вес частицы простых тел, не только не известна для большинства их, но и подвергается изменениям, совершенно сходными с теми полимерными изменениями, какие мы замечали для сложных тел. Кислород и сера представляют тому несомненные доказательства, а отношение между азотом, фосфором и мышьяком — новое подтверждение, потому что эти сходные элементы имеют веса частиц N^2 , P^4 и As^4 , между собой не одинаковые по числу атомов. С полимерным же превращением простого тела несомненно должна быть связана и перемена множества его свойств. Нельзя быть уверенным, что для какого-либо элемента, например, хотя бы для платины, не будет известно другого состояния, и место данного элемента в системе, по его физическим свойствам, тогда должно быть переменено. А между тем, всякий из нас понимает, что, при всей перемене в свойствах простых тел, в свободном их состоянии, *нечто* остается постоянным, и при переходе элемента в соединения это *нечто* — материальное и составляет характеристику соединений, заключающих данный элемент. В этом отношении поныне известно только одно числовое данное, это именно атомный вес, свойственный элементу. Величина атомного веса, по самому существу предмета, есть данное, относящееся не к самому состоянию отдельного простого тела, а к той материальной части, которая обща и свободному простому телу, и всем его соединениям. Атомный вес принадлежит не углю и алмазу, а углероду. Способ, которым Жерар и Канницаро определили атомные веса элементов, [67] основывается на таких незыблемых и несомненных приемах, что для большинства тел, в особенности для тех простых тел, которых теплоспособность в свободном состоянии уже определена,

не настает сомнения в атомном весе элемента, как это было несколько лет тому назад, когда атомный вес столь часто смешивался с эквивалентом и определялся на основании разнородных, часто противоположных начал.

Вот по этой-то причине я и старался основать систему на величине атомного веса элементов.

Первая проба, сделанная в этом отношении, была следующая: я отобрал тела с наименьшим атомным весом и расположил их по порядку величины их атомного веса. При этом оказалось, что существует как бы период свойств простых тел, и даже по атомности элементы следуют друг за другом в порядке арифметической последовательности величины их пая:☉

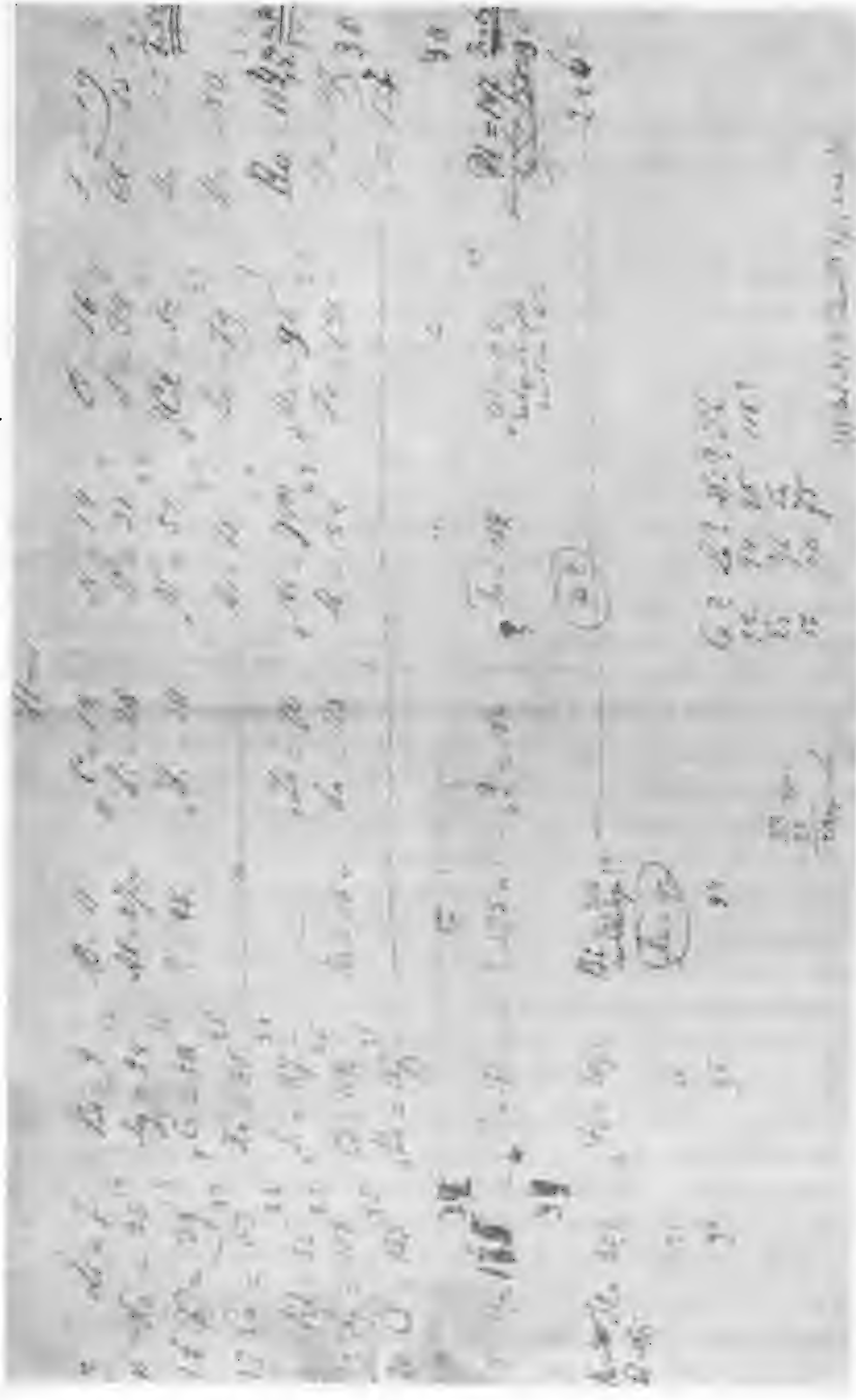
$\text{Li} = 7;$ $\text{Be} = 9,4;$ $\text{B} = 11;$ $\text{C} = 12;$ $\text{N} = 14;$ $\text{O} = 16;$ $\text{F} = 19$
 $\text{Na} = 23;$ $\text{Mg} = 24;$ $\text{Al} = 27,4;$ $\text{Si} = 28;$ $\text{P} = 31;$ $\text{S} = 32;$ $\text{Cl} = 35,5$
 $\text{K} = 39;$ $\text{Ca} = 40;$ — $\text{Ti} = 50;$ $\text{V} = 51;$ —

В разряде элементов, имеющих пай более 100, встречаем совершенно аналогический непрерывный ряд:

$\text{Ag} = 108;$ $\text{Cd} = 112;$ $\text{Ur} = 116;$ $\text{Sn} = 118;$ $\text{Sb} = 122;$ $\text{Te} = 128;$ $\text{J} = 127.$

Оказывается, что Li, Na, K, Ag так же относятся друг к другу, как C, Si, Ti, Sn, или как N, P, V, Sb и т. д. Родилось тотчас предположение: не выражаются ли свойства элементов в их атомном весе, нельзя ли на нем основать систему? Далее приведен опыт такой системы.

В предлагаемой системе основой для определения места элемента служит атомный вес, ему свойственный. Сопоставление известных поныне групп простых тел по весу их атома приводит к тому заключению, что способ распределения элементов по атомному их весу не противоречит естественному сходству, существующему между



Фотокопия 3. Автограф раннего варианта «короткой» таблицы элементов

элементами, а, напротив того, прямо на него указывает. Для этого достаточно сопоставить следующие 6 групп:⊙

	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
Na = 23	Ka = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

[68] Эти шесть групп ясно показывают, что между естественными свойствами элементов и величиной их атомного веса существует некоторое точное отношение. Не должно, однако, думать, что такое отношение представляет подобие гомологии, по той причине, что для элементов, пай которых с точностью определены, не существует настоящей гомологической разности. Хотя пай натрия и калия, фтора и хлора, кислорода и серы, углерода и кремния различаются на 16, но пай азота и фосфора отличаются на 17, а что гораздо важнее — разность между кальцием и стронцием, калием и рубидием, хлором и бромом и т. д. неодинакова и изменение ее, во-первых, представляет некоторую правильность, и, во-вторых, гораздо больше той разности, какую можно приписать неточности определений. В вышеуказанных сопоставлениях бросается в глаза строгая последовательность в изменении атомных весов в горизонтальных рядах и вертикальных столбцах. Только пай теллура оказывается выходящим из ряда, но легко может быть, что он определен неточно, и если мы примем вместо 128 для него атомный вес 126—124, то система будет совершенно точною.

Притом, группа фтора представляет элементы, соединяющиеся преимущественно с одним паем водорода, группа кислорода с двумя, азота с тремя и углерода с четырьмя паями водорода или хлора, так что и в этом отношении естественность распределения групп в определенном порядке не нарушается числами, выражающими их атом-

ный вес, а, напротив того, как бы предугадывается *. В первом же сопоставлении мы имеем 7 столбцов (может быть наиболее естественных), из которых Li и F одноатомны и представляют наибольшее удаление по электро[69]химическому порядку, Be и O, следующие за ними, двуатомны, за ними следуют B и N — трехатомные, а в середине помещается четырехатомный C. Глядя на удаление Na и Cl, Ag и J и т. п., видим, что числовое сличение элементов отвечает до некоторой степени и атомности и понятиям о сродстве.

Все сличения, сделанные мною в этом направлении, приводят меня к тому заключению, что *величина атомного веса определяет природу элемента* настолько же, насколько вес частицы определяет свойства и многие реакции сложного тела. Если это убеждение подтвердится дальнейшим применением выставленного начала к изучению элементов, то мы приблизимся к эпохе понимания существенного различия и причины сходства элементарных тел.

Полагаю, что выставляемый мною закон не идет в разрез с общим направлением естествознания, и что до сих пор не существовало его доказательства, хотя уже и были намеки на него. Отныне, мне кажется, приобретает еще новый интерес в определении атомных весов, в открытии новых простых тел и в отыскании новых между ними аналогий.

Привожу за сим одну из многих систем элементов, основанных на их атомном весе. Они служат только опытом, попыткой для выраже-

* Более легкий атом углерода, $C=12$, может удерживать больше водорода, чем более тяжелый атом азота или кислорода. Частичные веса водородистых соединений в первом столбце, начиная с фтора, будут: $HF=20$, $H^2O=18$; $H^3N=17$, $H^4C=16$. Натрий, калий, кальций и т. п., если бы соединились с водородом, то дали бы соединения, представляющие, так сказать, ненормальный вес водородистого соединения, свойственного другим элементам того же столбца. Если бы, например, водород соединился с натрием, хоть пай с паем, то тогда получился бы водородистый натрий, которого частица весила бы 24, что представляет как бы исключительное явление в ряду других водородистых соединений того же столбца. Не оттого ли подобное водородистое вещество и не образуется? Высказанное в этом примечании, конечно, составляет одно только вольное предположение, которое притом и не стоит в связи с предметом всей статьи.

ния того результата, какого можно достичь в этом отношении. Сам вижу, что эта попытка неокончательна *, [70] но в ней, мне кажется,

* Может быть, прилагаемую таблицу было бы рациональнее расположить так: ☉

вверху	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
	—	—	Ca	Ba	Sr	Pb
потом	—	—	V	Nb	Ta	—
	—	—	Cr	Mo	—	и т. д.,
а внизу	O	S	Se	Te	—	—
	F	Cl	Br	J	—	—

Тогда получилась бы та выгода, что такие элементы, резко различные, как Cl и Na. составляли бы крайние ряды, между которыми располагались бы элементы с менее резким химическим характером. Но при этом середина таблицы была бы почти пустой и весьма сомнительною, тогда как теперь в ней распределение несомненно и есть много представителей, а все менее известные элементы (corps à serier) стоят по краям, вверху и внизу. Притом в крайних рядах

Li	Na	K	Rb	Cs
F	Cl	Br	J.	

не существует надлежащего соответствия разностей:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Li} = 7 \\ \text{F} = 19 \end{array} \right\} 12 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Na} = 23 \\ \text{Cl} = 35,5 \end{array} \right\} 12,5 \quad \left. \begin{array}{l} \text{K} = 39 \\ \text{Br} = 80 \end{array} \right\} 41 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Rb} = 85 \\ \text{J} = 127 \end{array} \right\} 42,$$

[70], а потому приходится в разных рядах иметь различное изменение разностей, чего нет в главных числах предлагаемой таблицы. Или же придется предполагать при составлении системы очень много недостающих членов. То и другое мало выгодно. Мне кажется притом наиболее естественным составить кубическую систему (предлагаемая есть плоскостная), но и попытки для ее образования не повели к надлежащим результатам. Следующие две попытки могут показать то разнообразие сопоставлений, какое возможно при допущении основного начала, высказанного в этой статье. ☉

Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	—	Tl
7	23	39	63,4	85,4	108	133	—	204
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	—	Pb
B	Al	—	—	—	Ur	—	—	Bi?
C	Si	Ti	—	Zr	Sn	—	—	—
N	P	V	As	Nb	Sb	—	Ta	—
O	S	—	Se	—	Te	—	W	—
F	Cl	—	Br	—	J	—	—	—
19	35,5	58	80	106	127	160	190	220

уже ясно выражается применимость выставляемого мною начала ко всей совокупности элементов, пай которых известен с достоверностью. На этот раз я и желал преимущественно найти общую систему элементов. Вот этот опыт:

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni = Co = 59		Pl = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,6	Th = 118?		

[71] При этом ряд Cr, Mn, Fe, Ni, Co должен составить переход (пай от 52 до 59) от нижней части 3-го столбца (где K, Ca, V) к верхней части 4-го столбца (т. е. к Cu), так же как Mo, Rh, Ru, Pl составят переход от 5-го столбца к 6-му (к Ag), а Au, Pt, Os, Ir, Hg? от 8-го к 9-му. Система получится спиральная. В этой системе сходство преимущественно заметно в члехах $\odot$ рядов через один, например во 2-й строке Be, Ca, Sr, Ba, Pb, так же как Mg, Zn, Cd. Разность паев здесь почти одинакова для каждого вертикального и горизонтального ряда.

[71] Убедясь предыдущей таблицей в том, что атомный вес элементов может служить опорой их системы, я первоначально расположил элементы в непрерывном порядке по величине атомного веса и тотчас заметил, что существуют некоторые перерывы в ряду таким образом поставленных элементов. Так, например, начиная от $H=1$ до $Na=23$, существует по крайней мере восемь элементов; почти такое же количество элементов нашлось между теми, которые имеют атомный вес от 23 до 56, от 63 до 90, от 100 до 140, от 180 до 240, и вот в этих-то отдельных группах элементов и отыскивается аналогия, и притом простым их сопоставлением по величине атомного веса. Во многих случаях настает [⊙] еще большее сомнение относительно места элементов, недостаточно исследованных и притом близких к краям системы; так, например, ванадию, судя по исследованиям Роско, должно быть дано место в ряду азота, его атомный вес (51) заставляет его поместить между фосфором и мышьяком. Физические свойства оказываются ведущими к тому же самому определению положения ванадия: так хлорокись ванадия $VOCl^3$ представляет жидкость, имеющую при 14° удельный вес [72] 1,841 и кипящую при 127° , что и приближает ее, а именно ставит выше соответственного

Если в этой системе разделить члены наиболее сходственные, то получится система такого рода: [⊙]

Вверху будут:			
Li	K	Rb	Cs
Be	Ca	Sr	Ba.
В середине будут:			
O	—	—	—
F	—	—	—
Na	Cu	Ag	—
Mg	Zn	Cd	—
А внизу будут:			
S	Se	Te	W
Cl	Br	J	—

Подобных распределений возможно большее число. Они не изменяют существа системы. Все, что выражается в этих системах, проглядывает и в той, которую я выставляю, как опыт подобных систем.

$\bar{F}$	$\bar{C}$	$\bar{M}$	$\bar{J}$			
$\bar{A}$	$\bar{K}$	$\bar{H}$	$\bar{G}$	$\bar{D}$	$\bar{E}$	$\bar{I}$
$\bar{L}$	$\bar{N}$	$\bar{O}$	$\bar{P}$	$\bar{Q}$	$\bar{R}$	$\bar{S}$

Фотокопия 4. Часть таблицы элементов с указанием на сдвигание рядов

$\bar{C} = 35$ $\bar{A} = 23$	$\bar{C} = 35$ $\bar{C} = 62,1$	$\bar{M} = 85,7$ $\bar{A} = 108$	$\bar{C} = 133$	$\bar{J} = 207$	
$\bar{B} = 37$ $\bar{M} = 24$	$\bar{C} = 40$ $\bar{C} = 65,2$	$\bar{J} = 87,6$ $\bar{C} = 112$	$\bar{C} = 137$	$\bar{J} = 207$	
$\bar{B} = 11$ $\bar{M} = 27,4$		$\bar{M} = 116$		$\bar{A} = 210$	
$\bar{C} = 12$ $\bar{J} = 28$	$\bar{J} = 50$	$\bar{J} = 90$ $\bar{J} = 118$			
$\bar{A} = 12$ $\bar{P} = 31$	$\bar{V} = 51$ $\bar{A} = 75$	$\bar{M} = 94$ $\bar{J} = 122$	$\bar{J} = 132$		
$\bar{O} = 16$ $\bar{J} = 32$	$\bar{J} = 79$	$\bar{J} = 125$	$\bar{W} = 186$		
$\bar{F} = 19$ $\bar{C} = 25,5$	$\bar{B} = 80$	$\bar{C} = 127$			
	$\bar{C} = 52$	$\bar{M} = 96$	$\bar{A} = 127$	$\bar{A} = 127$	
	$\bar{M} = 55$	$\bar{A} = 104,4$	$\bar{P} = 197,4$		
	$\bar{J} = 56$	$\bar{A} = 104,4$	$\bar{M} = 198$		
	$\bar{A} = 57$	$\bar{C} = 101,5$	$\bar{J} = 200$		

Фотокопия 5. Автограф таблицы элементов с частично укороченными рядами

соединения фосфора. Поставив ванадий между фосфором и мышьяком, мы должны бы были открыть, таким образом, в нашей предыдущей таблице особый столбец, ванадию соответствующий. В этом столбце, в ряду углерода, открывается место для титана. Титан относится к кремнию и олову по этой системе совершенно точно так, как ванадий к фосфору и сурьме. Под ними, в следующем ряду, к которому принадлежит кислород и сера, может быть нужно поместить хром; тогда хром будет относиться к сере и теллуру совершенно так, как титан относится к углероду и олову. Тогда марганец $Mn=55$ должно было бы поместить между хлором и бромом. Составилась бы при этом следующая часть таблицы: ☉

$Si = 28$	$Ti = 50$	$? = 70$
$P = 31$	$V = 51$	$As = 75$
$S = 32$	$Cr = 52$	$Se = 79$
$Cl = 35,5$	$Mn = 55$	$Br = 80.$

Но очевидно, что этим разорвалась бы естественность связи членов одного горизонтального ряда, хотя и в марганце есть некоторое сходство с хлором, как в хроме с серой.

Сверх того, явилась бы потребность открыть еще столбец между мышьяком и сурьмой, поставив в этой группе тел ниобий, $Nb=94$, представляющий аналогию с ванадием и с сурьмой. В группе магния, цинка и кадмия, в этом столбце надо бы, кажется, поместить индий ($In=75,6?$), если только он принадлежит к этому ряду (он труднее летуч, чем Zn и Cd).☉ Тогда в ряду углерода и олова, около последнего, должно поместить циркон, которого атомный вес меньше веса олова, но больше веса титана. Таким образом, в этом горизонтальном ряду осталось бы свободное место для элемента, стоящего между титаном и цирконом ☉.

Впрочем все-таки я не решился установить два вышеупомянутые столбца по той причине, что помимо того останутся аналоги, несомненно принадлежащие к разным рядам. Достаточно указать на то, что Mg , Zn и Cd представляют много аналогий с Ca , Sr и Ba , а между

тем перемешать эти тела в одну группу $Mg=24$, $Ca=40$, $Zn=65$, $Sr=87,6$, $Cd=112$, $Ba=137$ — значит нарушить естественное сходство элементов, как мне кажется.

Для таких элементов с малым атомным весом, как литий и водород, отделен первый столбец и таким образом полу[73]чается 6 столбцов (или 8, если для Ti и Zr отделить особые столбцы), в которых располагаются все элементы в несколько горизонтальных рядов, члены которых имеют химическое сходство. Только один ряд лития и натрия имеет представителей во всех столбцах: другие ряды только в некоторых, так что образуется свободное место для элементов, которые может быть будут со временем открыты *.

Должно заметить при этом, что все элементы, значительно распространенные в природе, имеют вес атома от 1 до 60, а именно: H , C , N , O , Na , Al , Fe , Ca , K , Cl , S , P , Si , Mg ; высший атомный вес принадлежит элементам, редко встречающимся в природе, не образующим больших масс и сравнительно менее изученным.

Относительно некоторых из элементов рождается, конечно, полное сомнение относительно их положения. Это относится именно до тех из элементов, которые мало изучены и которых вес атома едва ли верно установлен. Таковы например: иттрий, торий и индий.©

Должно заметить сверх того, что верхние члены четвертого столбца (Mn , Fe , Co , Ni , Zn) представляют переход к нижним членам того столбца, в котором находятся Ca , K , Cl , и т. п.; так, кобальт и никкель, хром, марганец и железо представляют по свойствам и по атомному весу переход от меди и цинка к кальцию и калию. Может быть их положение должно быть вследствие того изменено, и они, вместо расположения в верхних рядах, поместятся вниз; тогда здесь получилось бы три столбца элементов, представляющих сходство во многих отношениях, а именно столбец, заключающий кобальт, никкель, хром, марганец и железо; другой столбец — церий, лантан и диديمий, палладий, родий, рутений; наконец третий столбец, заключающий платину, иридий и осмий.

* Литий можно бы поместить выше бериллия, а магний ниже натрия. ©

Предлагаемую систему элементов, конечно, нельзя считать совершенно законченной, но она, мне кажется, основывается на таких данных и на таких естественных сближениях, что существо ее едва ли можно считать сомнительным, потому что числа здесь подтверждают те сходства, какие вытекают из изучения соединений элементов. Множество вопросов рождается при сопоставлениях в одно целое всех элементов, но самый интересный, мне кажется, вопрос составляет: распределение таких элементов, которые [74] сходственны с железом, церием, палладием и платиной, — потому что здесь близкие по природе элементы представляют и близкие атомные веса, что в других рядах не наблюдается, потому что в этих последних рядах сходственные элементы представляют различные атомные веса. Может быть система распределения элементов по группам, вследствие ближайшего изучения этих групп, изменится таким образом, что в определенных местах системы сходство будет наблюдаться между членами горизонтальных рядов, а в других частях системы между членами вертикальных столбцов. Во всяком случае кажется несомненным, глядя на прилагаемую таблицу, что в некоторых рядах недостает соответственных членов; в особенности явствует это, например, для ряда кальция: в ряду кальция недостает членов, аналогических с натрием и литием; магний отчасти заменяет аналог натрия, но магний нельзя вставить в ряд кальция, стронция и бария, как то доказывается не только свойствами некоторых соединений этих элементов, но также и теми физическими свойствами, какие принадлежат как самим металлам, так отчасти и их соединениям.

Не могу не обратить внимания также на то, что в низших членах рядов, сравнительно с высшими, заметна большая резкость и ясность свойств и реакций. Это подобно тому, что мы замечаем в ряду органических гомологов: в высших членах гомологических рядов сглаживаются некоторые особенности, принадлежащие ряду; так, например, парафин, который относили первоначально к ряду этилена, можно с такой же (и, конечно, бóльшею) справедливостью относить и к ряду болотного газа, потому что в столь высо-

ких гомологах никаких резких особенностей ни в том, ни в другом ряду нельзя подозревать. Точно так же сглаживаются особенности простых тел, резко выступающие в первых столбцах, в последнем столбце, образованном самыми тяжелыми элементами. Свинец, талий, висмут, золото, ртуть, платина, иридий, осмий и вольфрам не только суть мало энергические элементы, но в то же время все суть элементы тяжелые, из которых можно даже во многих отношениях составить одну группу, не нарушая притом первых требований аналогии. Талий и висмут в этом отношении стоят, однако, между собою дальше, чем свинец к талию или висмут к золоту, ртути и платине. Притом, элементы, стоящие ниже галлоидного ряда, представляют скорее основные свойства своих окислов, чем кислотные, суть лучшие представители металлов, тогда как элементы, стоящие выше ряда галлоидов, обладают или вполне кислотным характером, или представляют свойства переходные между кислотными и основными. По этой-то последней причине я и не решился поставить железную группу вместе с группой церия, в нижней части таблицы. Водород не нашел, по своему малому атомному весу, определенного положения; мне кажется наиболее естественным поставить его в ряду меди, серебра и ртути, хотя, может быть, он помещается в каком-то неизвестном ряду, ниже ряда меди.⊙

Если можно выразить желание, глядя на прилагаемую таблицу, то именно наиболее желательным, мне кажется, пополнить число элементов, стоящих ближе к водороду. Те элементы, которые представят переход от водорода к бору и углероду, составят, конечно, наиболее важное научное приобретение, какого можно ждать при знакомстве с вновь открываемыми простыми телами. Из тел, стоящих во втором ряду, мне кажется, было бы наиболее интересным подвергнуть бериллий и бор тщательному изучению, что я и постараюсь сделать при первой возможности. Говоря вообще, элементы с малым атомным весом заслуживают, судя по предыдущему, наибольшего научного интереса, чем элементы, атомный вес которых велик. Для характеристики системы должно заметить, что некоторые аналогии ясно выставляются таблицей. Так, C, B, Si, Al сопоставляются

вместе, как Ba, Cs, Pb, Tl ☉ или V, Cr, Nb, Mo, Ta, W; другие, так сказать, предугадываются. Так, урану (но не золоту, которое, может быть, должно поставить в ряд железа) почти несомненно необходимо отвести место в ряду бора и алюминия, и действительно, между этими элементами оказывается не мало сходственного. Так, например, от окиси урана, как от борной кислоты, буреет куркума; состав буры $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$ аналогичен с составом уранового соединения $\text{K}^2\text{U}^4\text{O}^7$. Соединения же глинозема с основаниями до сих пор мало исследованы, и этот предмет, давно интересующий меня, послужит для одного из следующих моих сообщений.

В заключение ☉ считаю нелишним перечислить результаты вышесказанного: ☉

[76] 1. Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную *периодичность* свойств.

2. Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs). Однообразие такого увеличения в разных группах укрывалось от предшествовавших наблюдателей *, потому что они при своих сличениях не воспользовались выводами Жерара, Реньо, Канницаро и др., установившими истинную величину атомного веса элементов.

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует, так называемой, *атомности* их и, до некоторой

* Предмет этой статьи сообщен был в мартовском заседании Химического Общества, а в апрельском собрании Ф. Н. Савченков сообщил мне, что Одлинг поместил в своем «Курсе практической химии» (перевод Савченкова, 1867 г.) на стр. 224 таблицу, подобную моей. ☉ Однако Одлинг ничего не говорит о смысле своей таблицы и, сколько то мне известно, нигде о ней не упоминает. Она мне была до сих пор вовсе не известна, как, вероятно, и большинству ученых. Если бы Одлинг придавал своей таблице какое-либо теоретическое значение, он вероятно написал бы об этом предмете, затрагивающем, как мне кажется, основные вопросы химии. В названном сочинении эта таблица озаглавлена просто: «Атомные веса и знаки элементов».

5 апреля 1869 года.

степени, различию химического характера, что видно ясно в ряде: Li, Be, B, C, N, O, F и повторяется в других рядах.

4. Распространеннейшие в природе простые тела имеют *малый* атомный вес, а все элементы с малым атомным весом характеризуются резкостью свойств. Они поэтому суть типические элементы. Водород, как легчайший элемент, по справедливости избирается как самый типический.

5. *Величина* атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела, а потому при изучении соединений должно обращать внимание не только на свойства и количество элементов, не только на их взаимодействие, но и на вес их атома. От того, например, соединения S и Te, Cl и J и т. п. при сходстве представляют и различия весьма ясные.

6. Должно ожидать открытия еще многих *неизвестных* простых тел, например, сходных с Al и Si элементов, с паем 65—75.

7. Величина атомного веса элемента иногда может быть исправ-[77]лена, зная его аналогии. Так, пай Te должен быть не 128, а 123—126?

8. Некоторые *анalogии* элементов открываются по величине веса их атома. Так, уран оказывается аналогом бора и алюминия, что и оправдывается сличением их соединений.

Цель моей статьи была бы совершенно достигнута, если бы мне удалось обратить внимание исследователей на те отношения в величине атомного веса *несходных* элементов, на которое, сколько то мне известно, до сих пор не обращалось почти никакого внимания. Полагая, что в задачах этого рода лежит разрешение одних из наиболее важных вопросов нашей науки, я сам, лишь только позволит мне время, обращусь к сравнительному изучению лития, бериллия и бора.☉

(ЖРХО, т. 1, вып. 2 и 3, 1869, стр. 60—77)

ОБ АТОМНОМ ОБЪЕМЕ ПРОСТЫХ ТЕЛ

[62] В статье, помещенной в «Журнале Русского Химического Общества» (т. 1-й, стр. 60),^с я старался показать периодическую зависимость между свойствами элементов и величиною их атомного веса. В предлагаемой статье я намерен дополнить сказанное.

Все группы сходных элементов могут быть разделены на 2 главные разряда: в одних из групп сходные элементы представляют значительное различие в величине атомного веса; сюда принадлежит большинство простых тел и они могут быть распределены по величине атомного веса в группы совершенно симметрически, ясно показывающие периодическую зависимость свойств от величины атомного веса, как это видно из прилагаемого примера.^с

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 9
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
K = 39	Ca = 40	—	—	—	—	—
Cu = 63,4	Zn = 65,2	—	—	As = 75	Se = 79,4	Br = 80
Rb = 85,4	Sr = 87,6	—	—	—	—	—
Ag = 108	Cd = 112	—	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128 [?]	I = 127
Cs = 133	Ba = 137	—	—	—	—	—

Эти группы можно было бы считать подобными гомологическим, если бы не входили в них такие члены, которые разрывают последо-

вательность в изменении свойств. Так, в первой группе со щелочными металлами сопоставляются медь и серебро между калием, рубидием и цезием. Что такое сопоставление имеет за себя множество химических данных, в этом сомневаться невозможно. Так, известно, что серебро в своей окиси представляет много сходств с натрием: азотно-серебряную соль нельзя отделить кристаллизацией от азотнатровой. Изоморфизм проявляется также и между соединениями закиси меди и окиси серебра; полухлористая медь, как хлористое серебро и хлористый натрий, кристаллизуется кубами. Совершенно в такой зависимости, какую мы замечаем между медью и серебром, с одной, и щелочными металлами, с другой стороны, в такой же зависимости стоят цинк и кадмий в ряду металлов щелочных земель; их приходится также поместить между кальцием, стронцием и барием, хотя они и представляют преимущественное сходство с магнием, как медь и серебро с [63] натрием. Если бы выделить эти две группы элементов из первых двух рядов, то пришлось бы значительно усложнить классификацию, не достигая притом особой простоты. Приведенное выше сопоставление при указанной его особенности представляет, однако, уже значительное число выгод. Они состоят преимущественно в следующем: 1) основываясь на величине атомного веса, такая система выражает наглядно химическое сходство, определяет степени соединения с кислородом; * 2) она соответствует разделению элементов на металлы и металлоиды, потому что на одной стороне группируются преимущественно первые роды простых тел, а на другой стороне — другой ряд; 3) она отвечает и атомности элементов в том виде, в каком ее обыкновенно признают; действительно, элементы первого столбца одноатомны, второго, третьего и четвертого представляют двух-, трех- и четырехатомные элементы; элементы пятого столбца трехатомны, шестого — двуатомны и седьмого — одноатомны; 4) при этом такая система сближает сходные элементы различных групп, такие, например, как бор, углерод, кремний и алюминий; 5) она

* Об этом предмете сделано мною после съезда особое сообщение в «Журнале Русского Химического Общества», 1870, вып. 1. ©

до некоторой степени уясняет гомологичность, давно замеченную в величине атомных весов для тел одной определенной группы; 6) элементы, наиболее различные по химическому характеру, оказываются и наиболее удаленными по этой системе.

Другой разряд групп сходных элементов составляют такие, которые имеют близкие атомные веса. Между ними наиболее известны четыре группы: 1) металлы церитовые: церий, лантан и дидимий, пай 92—95; 2) металлы железной группы: хром, марганец, железо, кобальт и никкель, имеющие атомный вес от 51 до 59; 3) металлы, сходные с палладием, атомный вес которых 104—106, и 4) металлы платиновой группы, куда по справедливости должно отнести, кроме платины, иридия и осмия, также и золото, сходное с ними не только по атомному весу (197—199), но и по большинству основных свойств. Эти группы металлов имеют в вышеприведенной системе совершенно определенное положение по величине их атомного веса и отчасти по химическому характеру образованных ими соединений. Группа железа составляет переход от недостающих членов последних столбцов к меди. Хром весьма удобно можно поставить в ряд кислорода между серою и селеном, подобно тому как медь становится между калием и рубидием. Действительно, хром в виде хромовой кислоты представляет известное всем замечательное сходство с серною кислотой, особенно резко проявляющееся в том значительном подобии, какое имеют SO^2Cl^2 и CrO^2Cl^2 . Ближайший к хрому аналог железной группы есть марганец. Его атомный вес больше, чем хрома, и его можно поместить в ряду галоидов. Марганец представляет с ними такое же сходство в высшей степени своего окисления, как хром с серою. Действительно, марганцовокалиевая соль KMnO^4 , как известно, изоморфна и чрезвычайно сходственна, даже по удельному весу, с хлорнокалиевою солью KClO^4 . За марган[64]цем следуют железо, кобальт и никкель, представляющие и по величине атомного веса, и по химическому характеру, а также и по способности образовывать различные степени окисления, явственный переход к меди. К группе железа примыкают со стороны хрома два других элемента—ванадий и титан, разительное подобие которых с соединениями фос-

Р. К. М. и др. 1924 г.

H

16	Li-7 7.016	Li-6 6.015	B-10 10.012	B-11 11.009	C-12 12.000	N-14 14.003	O-16 15.995	F-19 18.998
17	Ne-20 19.991	Ne-21 20.994	Ne-22 21.991	Ne-23 22.994	Ne-24 23.990	Ne-25 24.986	Ne-26 25.989	Ne-27 26.987
18	Ar-36 35.967	Ar-38 37.958	Ar-40 39.962	Ar-42 41.958	Ar-44 43.959	Ar-46 45.952	Ar-48 47.947	Ar-50 49.943
19	K-39 38.964	K-40 39.964	K-41 40.962	K-42 41.959	K-43 42.958	K-44 43.956	K-46 45.952	K-48 47.947
20	Ca-40 39.962	Ca-42 41.958	Ca-44 43.959	Ca-46 45.952	Ca-48 47.947	Ca-50 49.943	Ca-52 51.940	Ca-54 53.939
21	Sc-45 44.956	Sc-46 45.953	Sc-47 46.952	Sc-48 47.951	Sc-50 49.947	Sc-52 51.943	Sc-54 53.939	Sc-56 55.935
22	Ti-48 47.947	Ti-50 49.943	Ti-52 51.940	Ti-54 53.939	Ti-56 55.935	Ti-58 57.933	Ti-60 59.931	Ti-62 61.928
23	V-51 50.944	V-52 51.942	V-53 52.941	V-55 54.937	V-57 56.933	V-59 58.930	V-61 60.926	V-63 62.923
24	Cr-52 51.941	Cr-54 53.938	Cr-56 55.935	Cr-58 57.932	Cr-60 59.929	Cr-62 61.926	Cr-64 63.923	Cr-66 65.920
25	Mn-55 54.938	Mn-56 55.937	Mn-57 56.936	Mn-59 58.932	Mn-61 60.929	Mn-63 62.926	Mn-65 64.923	Mn-67 66.920
26	Fe-56 55.935	Fe-57 56.934	Fe-58 57.933	Fe-60 59.929	Fe-62 61.926	Fe-64 63.923	Fe-66 65.920	Fe-68 67.917
27	Co-59 58.933	Co-60 59.931	Co-61 60.929	Co-63 62.926	Co-65 64.923	Co-67 66.920	Co-69 68.917	Co-71 70.914
28	Ni-58 57.935	Ni-60 59.931	Ni-62 61.926	Ni-64 63.923	Ni-66 65.920	Ni-68 67.917	Ni-70 69.914	Ni-72 71.911
29	Cu-63 62.929	Cu-65 64.927	Cu-67 66.923	Cu-69 68.920	Cu-71 70.917	Cu-73 72.914	Cu-75 74.911	Cu-77 76.908
30	Zn-64 63.929	Zn-66 65.926	Zn-68 67.923	Zn-70 69.920	Zn-72 71.917	Zn-74 73.914	Zn-76 75.911	Zn-78 77.908
31	Ga-69 68.925	Ga-71 70.923	Ga-73 72.919	Ga-75 74.916	Ga-77 76.913	Ga-79 78.910	Ga-81 80.907	Ga-83 82.904
32	Ge-72 71.922	Ge-74 73.920	Ge-76 75.917	Ge-78 77.914	Ge-80 79.911	Ge-82 81.908	Ge-84 83.905	Ge-86 85.902
33	As-75 74.922	As-77 76.920	As-79 78.917	As-81 80.914	As-83 82.911	As-85 84.908	As-87 86.905	As-89 88.902
34	Se-78 77.923	Se-80 79.922	Se-82 81.919	Se-84 83.916	Se-86 85.913	Se-88 87.910	Se-90 89.907	Se-92 91.904
35	Br-79 78.918	Br-81 80.916	Br-83 82.913	Br-85 84.910	Br-87 86.907	Br-89 88.904	Br-91 90.901	Br-93 92.898
36	Kr-78 77.920	Kr-80 79.918	Kr-82 81.915	Kr-84 83.912	Kr-86 85.909	Kr-88 87.906	Kr-90 89.903	Kr-92 91.900
37	Rb-85 84.913	Rb-87 86.911	Rb-89 88.908	Rb-91 90.905	Rb-93 92.902	Rb-95 94.899	Rb-97 96.896	Rb-99 98.893
38	Sr-84 83.913	Sr-86 85.911	Sr-88 87.908	Sr-90 89.905	Sr-92 91.902	Sr-94 93.899	Sr-96 95.896	Sr-98 97.893
39	Y-88 87.905	Y-90 89.903	Y-92 91.900	Y-94 93.897	Y-96 95.894	Y-98 97.891	Y-100 99.888	Y-102 101.885
40	Zr-90 89.904	Zr-92 91.902	Zr-94 93.899	Zr-96 95.896	Zr-98 97.893	Zr-100 99.890	Zr-102 101.887	Zr-104 103.884
41	Nb-93 92.906	Nb-95 94.904	Nb-97 96.901	Nb-99 98.898	Nb-101 100.895	Nb-103 102.892	Nb-105 104.889	Nb-107 106.886
42	Mo-96 95.904	Mo-98 97.902	Mo-100 99.899	Mo-102 101.896	Mo-104 103.893	Mo-106 105.890	Mo-108 107.887	Mo-110 109.884
43	Tc-98 97.903	Tc-100 99.901	Tc-102 101.898	Tc-104 103.895	Tc-106 105.892	Tc-108 107.889	Tc-110 109.886	Tc-112 111.883
44	Ru-99 98.906	Ru-101 100.904	Ru-103 102.901	Ru-105 104.898	Ru-107 106.895	Ru-109 108.892	Ru-111 110.889	Ru-113 112.886
45	Rh-101 100.905	Rh-103 102.903	Rh-105 104.900	Rh-107 106.897	Rh-109 108.894	Rh-111 110.891	Rh-113 112.888	Rh-115 114.885
46	Pd-106 105.906	Pd-108 107.904	Pd-110 109.901	Pd-112 111.898	Pd-114 113.895	Pd-116 115.892	Pd-118 117.889	Pd-120 119.886
47	Ag-107 106.905	Ag-109 108.903	Ag-111 110.900	Ag-113 112.897	Ag-115 114.894	Ag-117 116.891	Ag-119 118.888	Ag-121 120.885
48	Cd-112 111.905	Cd-114 113.903	Cd-116 115.900	Cd-118 117.897	Cd-120 119.894	Cd-122 121.891	Cd-124 123.888	Cd-126 125.885
49	In-115 114.904	In-117 116.902	In-119 118.899	In-121 120.896	In-123 122.893	In-125 124.890	In-127 126.887	In-129 128.884
50	Sn-116 115.909	Sn-118 117.907	Sn-120 119.904	Sn-122 121.901	Sn-124 123.898	Sn-126 125.895	Sn-128 127.892	Sn-130 129.889
51	Sb-121 120.904	Sb-123 122.902	Sb-125 124.900	Sb-127 126.897	Sb-129 128.894	Sb-131 130.891	Sb-133 132.888	Sb-135 134.885
52	Te-128 127.905	Te-130 129.903	Te-132 131.900	Te-134 133.897	Te-136 135.894	Te-138 137.891	Te-140 139.888	Te-142 141.885
53	I-127 126.905	I-129 128.903	I-131 130.900	I-133 132.897	I-135 134.894	I-137 136.891	I-139 138.888	I-141 140.885
54	Xe-131 130.905	Xe-132 131.904	Xe-134 133.901	Xe-136 135.898	Xe-138 137.895	Xe-140 139.892	Xe-142 141.889	Xe-144 143.886
55	Ba-137 136.905	Ba-138 137.904	Ba-140 139.901	Ba-142 141.898	Ba-144 143.895	Ba-146 145.892	Ba-148 147.889	Ba-150 149.886
56	La-139 138.905	La-141 140.903	La-143 142.900	La-145 144.897	La-147 146.894	La-149 148.891	La-151 150.888	La-153 152.885
57	Ce-140 139.905	Ce-142 141.903	Ce-144 143.900	Ce-146 145.897	Ce-148 147.894	Ce-150 149.891	Ce-152 151.888	Ce-154 153.885
58	Pr-141 140.908	Pr-143 142.906	Pr-145 144.903	Pr-147 146.900	Pr-149 148.897	Pr-151 150.894	Pr-153 152.891	Pr-155 154.888
59	Nd-144 143.909	Nd-146 145.907	Nd-148 147.904	Nd-150 149.901	Nd-152 151.898	Nd-154 153.895	Nd-156 155.892	Nd-158 157.889
60	Pm-145 144.912	Pm-147 146.910	Pm-149 148.907	Pm-151 150.904	Pm-153 152.901	Pm-155 154.898	Pm-157 156.895	Pm-159 158.892
61	Sm-150 149.913	Sm-152 151.911	Sm-154 153.908	Sm-156 155.905	Sm-158 157.902	Sm-160 159.899	Sm-162 161.896	Sm-164 163.893
62	Eu-152 151.914	Eu-154 153.912	Eu-156 155.909	Eu-158 157.906	Eu-160 159.903	Eu-162 161.900	Eu-164 163.897	Eu-166 165.894
63	Gd-157 156.917	Gd-159 158.915	Gd-161 160.912	Gd-163 162.909	Gd-165 164.906	Gd-167 166.903	Gd-169 168.900	Gd-171 170.897
64	Tb-159 158.918	Tb-161 160.916	Tb-163 162.913	Tb-165 164.910	Tb-167 166.907	Tb-169 168.904	Tb-171 170.901	Tb-173 172.898
65	Dy-163 162.917	Dy-165 164.915	Dy-167 166.912	Dy-169 168.909	Dy-171 170.906	Dy-173 172.903	Dy-175 174.900	Dy-177 176.897
66	Ho-165 164.918	Ho-167 166.916	Ho-169 168.913	Ho-171 170.910	Ho-173 172.907	Ho-175 174.904	Ho-177 176.901	Ho-179 178.898
67	Er-167 166.918	Er-169 168.916	Er-171 170.913	Er-173 172.910	Er-175 174.907	Er-177 176.904	Er-179 178.901	Er-181 180.898
68	Tm-169 168.919	Tm-171 170.917	Tm-173 172.914	Tm-175 174.911	Tm-177 176.908	Tm-179 178.905	Tm-181 180.902	Tm-183 182.899
69	Yb-173 172.914	Yb-175 174.912	Yb-177 176.909	Yb-179 178.906	Yb-181 180.903	Yb-183 182.900	Yb-185 184.897	Yb-187 186.894
70	Lu-175 174.915	Lu-177 176.913	Lu-179 178.910	Lu-181 180.907	Lu-183 182.904	Lu-185 184.901	Lu-187 186.898	Lu-189 188.895
71	Hf-178 177.915	Hf-180 179.913	Hf-182 181.910	Hf-184 183.907	Hf-186 185.904	Hf-188 187.901	Hf-190 189.898	Hf-192 191.895
72	Ta-181 180.917	Ta-183 182.915	Ta-185 184.912	Ta-187 186.909	Ta-189 188.906	Ta-191 190.903	Ta-193 192.900	Ta-195 194.897
73	W-183 182.918	W-185 184.916	W-187 186.913	W-189 188.910	W-191 190.907	W-193 192.904	W-195 194.901	W-197 196.898
74	Re-187 186.919	Re-189 188.917	Re-191 190.914	Re-193 192.911	Re-195 194.908	Re-197 196.905	Re-199 198.902	Re-201 200.899
75	Os-191 190.918	Os-193 192.916	Os-195 194.913	Os-197 196.910	Os-199 198.907	Os-201 200.904	Os-203 202.901	Os-205 204.898
76	Ir-193 192.919	Ir-195 194.917	Ir-197 196.914	Ir-199 198.911	Ir-201 200.908	Ir-203 202.905	Ir-205 204.902	Ir-207 206.899
77	Pt-195 194.919	Pt-197 196.917	Pt-199 198.914	Pt-201 200.911	Pt-203 202.908	Pt-205 204.905	Pt-207 206.902	Pt-209 208.899
78	Au-197 196.918	Au-199 198.916	Au-201 200.913	Au-203 202.910	Au-205 204.907	Au-207 206.904	Au-209 208.901	Au-211 210.898
79	Hg-201 200.917	Hg-203 202.915	Hg-205 204.912	Hg-207 206.909	Hg-209 208.906	Hg-211 210.903	Hg-213 212.900	Hg-215 214.897
80	Tl-205 204.917	Tl-207 206.915	Tl-209 208.912	Tl-211 210.909	Tl-213 212.906	Tl-215 214.903	Tl-217 216.900	Tl-219 218.897
81	Pb-207 206.917	Pb-209 208.915	Pb-211 210.912	Pb-213 212.909	Pb-215 214.906	Pb-217 216.903	Pb-219 218.900	Pb-221 220.897
82	Bi-209 208.917	Bi-211 210.915	Bi-213 212.912	Bi-215 214.909	Bi-217 216.906	Bi-219 218.903	Bi-221 220.900	Bi-223 222.897
83	Po-211 210.917	Po-213 212.915	Po-215 214.912	Po-217 216.909	Po-219 218.906	Po-221 220.903	Po-223 222.900	Po-225 224.897
84	At-210 209.917	At-212 211.915	At-214 213.912	At-216 215.909	At-218 217.906	At-220 219.903	At-222 221.900	At-224 223.897
85	Rn-222 222.917	Rn-224 224.915	Rn-226 226.912	Rn-228 228.909	Rn-230 230.906	Rn-232 232.903	Rn-234 234.900	Rn-236 236.897
86	Fr-223 223.917	Fr-225 225.915	Fr-227 227.912	Fr-229 229.909	Fr-231 231.906	Fr-233 233.903	Fr-235 235.900	Fr-237 237.897
87	Ra-226 226.917	Ra-228 228.915	Ra-230 230.912	Ra-232 232.909	Ra-234 234.906	Ra-236 236.903	Ra-238 238.900	Ra-240 240.897
88	Ac-227 227.917	Ac-229 229.915	Ac-231 231.912	Ac-233 233.909	Ac-235 235.906	Ac-237 237.903	Ac-239 239.900	Ac-241 241.897
89	Th-232 232.917	Th-234 234.915	Th-236 236.912	Th-238 238.909	Th-240 240.906	Th-242 242.903	Th-244 244.900	Th-246 246.897
90	Pa-231 231.917	Pa-233 233.915	Pa-235 235.912	Pa-237 237.909	Pa-239 239.906	Pa-241 241.903	Pa-243 243.900	Pa-245 245.897
91	U-235 235.917	U-238 238.917	U-241 241.917	U-244 244.917	U-247 247.917	U-250 250.917	U-253 253.917	U-256 256.917
92	Np-237 237.917	Np-240 240.917	Np-243 243.917	Np-246 246.917	Np-249 249.917	Np-252 252.917	Np-255 255.917	Np-258 258.917

фора и кремния не подлежит ни малейшему сомнению. Ряд циркония (90), ниобия (94) и молибдена (96) [⊙] совершенно точно отвечает ряду титана, ванадия и хрома и должен быть поставлен в соответственных местах ниже названных металлов; а в ряде рутения и палладия едва ли можно отрицать аналогию с железом, кобальтом и никкелем. По величине атомного веса эти элементы составляют переход к серебру, как элементы железной группы — к меди. В том же самом положении ниже этих металлов должно будет поместить платину, осмий, иридий и золото. В этих группах подобие выражается не только в сходстве степеней окисления (RO , R^2O^3 , RO^2), но также и в таких признаках, как способность давать аммиачные соединения, характеризующиеся общеизвестными признаками, принадлежащими в одинаковой мере и аммиачнокобальтовым, и аммиачнорутениевым, и аммиачноплатиновым соединениям. Весьма важно обратить при этом внимание на то положение, которое приобретают указанные здесь группы сходных элементов; оно совершенно определенное в ряду групп первого разряда. Несомненно поэтому, что в принципе распределения элементов по величине их атомного веса должно видеть истинное руководительное начало при изучении основного характера, принадлежащего элементам. В издаваемом мною сочинении под названием «Основы химии» я прилагаю описываемую систему к элементарному изложению химии и там привожу доказательства сходства в группах, определенных выше названным способом, а потому здесь больше и не распространяюсь об этом предмете. [⊙] Теперь же обращаю внимание на то, что сопоставление элементов по упомянутым здесь принципам находит некоторое подтверждение и в сличении физических свойств простых тел, взятых в отдельности, а тем более в их соответственных соединениях. В предлагаемой статье я останавлиюсь исключительно только на сличении удельных весов и удельных объемов, тем более, что сличение других физических свойств в настоящее время по недостатку сведений почти невозможно. В доказательство же естественности системы, предлагаемой мною, в отношении к другим свойствам можно привести из замечательных исследований Видемана (Pogg. Ann., 1865 и 1869), что элементы группы церия

Менделеев. таблица
 $V = 9,15$
 V Mo W
 V 11,2 11,1
 V Au
 $V = 10,2$
 Ca Sr Ba Pb
 28,8 34,3 34,2 18,2
 Be Al Th Ce
 6,7 10,4 30,4 16,7
 S
 28,6
 Li Be
 11,9 6,7
 Na Mg Al Si P S Cl
 23,7 10 10,4 11,2 13,2 15,6
 Ag C — Sn Sb Te I
 10,2 13,0 16,4 18,1 20,7 28,6

Фотокопия 7. Отдельные ряды «короткой» таблицы элементов
 с атомными объемами

и группы железа оказываются магнитными в своих соединениях и атомный магнетизм их представляет сходство в изменении при переходе от одного аналога к другому. Было бы наиболее интересным исследовать теперь в этом отношении элементы платиновой группы и их соединения наиболее сходные по химическим особенностям с церитовыми и железными соединениями.

Привожу за сим таблицу элементов, в которую вставлены и тела, обладающие близкими атомными весами из ряда железа и платины.

[65]	Li	Be	B	C	N	O	F			
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni*
	* Cu	Zn	—	—	As	Se	Br			
	Rb	Sr	—	Zr	Nb	Mo	—	Rh	Ru	Pl*
	* Ag	Cd	—	Sn	Sb	Te	J			
	Cs	Ba	—	—	Ta	W	—	Pt	Ir	Os

Чтобы ясно выставить ту зависимость, какая существует между атомными весами и удельными объемами различных групп элементов, сличим их сперва по вертикальным, а потом по горизонтальным рядам таблицы. Давно известно, что такие гомологические элементы, как калий, рубидий, цезий или кальций, стронций, барий или фосфор, мышьяк, сурьма и т. п., представляют постепенность в изменениях удельных объемов с изменением атомного веса. Это выставлено в первый раз, если не ошибаемся, Дюма и Ройе; они утверждают, и это оправдывается во множестве случаев, что сходственные элементы и соединения представляют или близкие между собою удельные объемы, или объемы, постоянно увеличивающиеся с увеличением атомного веса, что и позволяет уподобить последний ряд сходных тел с гомологами, для которых существует именно последний вид соотношений. Вот несколько примеров этого: литий имеет удельный вес 0,594, следовательно, его объем=11,2; калий имеет объем атома, равный 44,8; рубидий — 56,1; глиций, соответствующий в ряду щелочноземельных металлов литию, имеет удель-

ный вес 2,1, а потому его объем=4,5; он меньше, чем объем лития, так же как и объем кальция и стронция меньше атомных объемов калия и рубидия. Действительно, удельный вес кальция=1,58, а его объем=25,5; объем стронция=35,5, а бария около 30. Мы здесь замечаем уже не столь быстрое изменение в возрастании атомного объема, какое существует в ряду щелочных металлов. Но как для первых, так и для вторых с возрастанием атомного веса возрастает и атомный объем, а также увеличивается и энергия элемента. Это последнее объясняется тем значительным различием в расстояниях атомов, которое существует здесь при возрастании атомных весов. Атомы бария хотя и более тяжелы, чем атомы кальция, но зато и удалены более значительно, чем последние. Влияние расстояния на ход реакций, если не ошибаюсь, указано сперва Авогадро. Оно проявляется в образовании соответственных соединений двух названных элементов. Так, водная окись бария (удельный вес 4,5, а объем=30) имеет меньший объем, чем сам металлический барий, т. е. два водяных остатка, присоединяясь к барию, не только не раздвинули его атомов, но даже заставили их сблизиться. Значит, нашлось между атомами бария достаточно места для помещения этих элементов. Атомы кальция представляют уже значительно меньший объем, и его водная окись занимает уже больший объем (34, потому что удельный вес=2,2), чем самый металл, потому-то [66] кальций и менее энергичен, чем барий. Водяные остатки его гидрата не сблизили атомов металла, а раздвинули их. Но в окиси, как и во фтористом кальции, произошло еще сближение, как происходит оно и при образовании большинства соединений калия. Так, гидрат {окиси} калия занимает объем 35, а металлический калий, в нем находящийся, объем около 45. За литием и бериллием следует в нашей системе бор, но его истинных аналогов мы не знаем. Объем лития близок к 12, бериллия к 5; бор в отдельности имеет объем около 4, потому что его удельный вес=2,68. Углерод, следующий за бором в ряду упомянутых элементов, имеет удельный вес весьма различный, смотря по изменению, и только в состоянии алмаза, которого удельный вес=3,54, объем углерода меньше, чем бора; в состоянии же графита

он уже больше, а именно $=5,7$, так как удельный вес графита близок к $2,1$; в состоянии угля объем атома углерода еще больше. Поэтому нет возможности сказать с уверенностью, будет ли возрасти объем или уменьшиться, когда мы перейдем в первом ряду элементов от углерода к азоту, кислороду и фтору. [©] По аналогии с другими строками, однако, вероятнее допустить возрастание, например, подобное тому, какое существует при переходе от Si к P, S и Cl, или от Sn к Sb, Te и J.

Второй ряд, или правильнее — вторая строка элементов, заключающая натрий и хлор, представляет особое явление, к рассмотрению которого мы вслед за тем и обратимся, а теперь упомянем, что в тех горизонтальных строках, к которым принадлежат калий, рубидий и цезий, нам известно мало несомненных примеров. Но если мы возьмем строку калия, то встретим в ней калий, объем которого близок к 45 , кальций, объем которого $=25$; титан, которого удельный вес $5,3$ указывает на атомный объем около $7,5$; потом хром, объем которого около $7,4$, и марганец, которого объем $=7,0$, потому что удельный вес около $8,0$. Это показывает, что в строке калия с возрастанием пая объем уменьшается, как это мы видели и в строке лития; но уменьшение здесь еще быстрее, чем для строки лития. В строке рубидия это замечается еще в большей мере, потому что рубидий имеет объем 56 , стронций — 34 , молибден — $8,5$, палладий — около того же. Таким образом, для вертикальных рядов, соответствующих литию (Li, K, Rb, Cs—Be, Ca, Sr, Ba—Cr, Mo, W—Ni, Pt, Os), мы замечаем увеличение объема по мере возрастания атомного веса, а по горизонтальным строкам, соответствующим Li, K, Rb, Cs — по мере увеличения атомного веса, сперва объем быстро уменьшается, а потом остается почти постоянным. Особенные явления представляют натрий и элементы, аналогичные с ним и стоящие в одной горизонтальной с ним строке. Объем натрия $=23,7$, потому что удельный вес $=0,97$; объем меди $=7,2$, серебра $=10,3$. Объем магния $=13,7$, гораздо меньше, чем объем натрия. Пока явления те же, что и для предшествующих, — но далее различие. Цинк имеет атомный объем $9,1$, т. е. больший, чем медь, равно как и кадмий, имеющий объем

12,8, больший, чем серебро. В строке серебра мы замечаем наибольшую полноту и притом правильность, а именно следующую: палладий, рутений и родий представляют близкий [67] объем 9,1; серебро 10,3; кадмий 12,8; олово, принадлежащее несомненно к этому ряду как аналог кремния, имеет объем 16,2; сурьма из ряда фосфора имеет объем 18,1; теллур из ряда серы — 20,7 и иод из ряда хлора имеет объем 26, потому что его удельный вес = 4,93. Для этой строки, значит, с увеличением атомного веса увеличивается и удельный объем, несмотря на различие в химическом характере; значит здесь изменение по горизонтальным строкам иное, чем то, какое мы замечали в строках выше рассмотренных элементов. Это еще яснее в строке тяжелых металлов, не приведенных в таблице. ☉

$$\text{Объем Pt} = \frac{197}{21} = 9,4; \quad \text{Au} = \frac{197}{19,3} = 10,2; \quad \text{Hg} = \frac{200}{13,6} = 14,7;$$

$$\text{Tl} = \frac{204}{11,89} = 17,2; \quad \text{Pb} = \frac{207}{11,35} = 18,2 \text{ и } \text{Bi} = \frac{210}{9,8} = 21,4,$$

т. е. с возрастанием атомного веса по горизонтальной строке объем увеличивается, а не уменьшается или не остается постоянным, как это мы видели для горизонтальных строк, отвечающих калию, рубидию, цезию. Для элементов той же категории из строк, отвечающих меди и натрию, мы видим, однако, переход к свойству строк, отвечающих К, Rb, Cs. Так, для элементов, соответствующих меди, мы не замечаем уже быстрого возрастания, а именно видим следующее: железо, кобальт и никкель имеют близкие объемы, около 7,1; медь 7,2; цинк 9,1; аналогов алюминия и кремния в этом ряду мы не знаем, но из ряда фосфора мы имеем мышьяк, объем которого = 13 или 16, смотря по тому, возьмем ли кристаллическое или аморфное состояние мышьяка. Во всяком случае объем значительно увеличивается. Селен в этом же ряду имеет еще больший объем — 19,4, бром еще больший — 27, а потому мы сперва видим чрезвычайно медленное увеличение объема, а потом — чрезвычайно быстрое. В удельном же весе для ряда серебра мы замечаем непрерывное и правильное уменьшение,

начиная от палладия до иода. В самом деле, удельный вес $Pt=11,7$, $Ag=10,5$, $Cd=8,6$, $Sn=7,3$, $Sb=6,7$, $Te=6,2$, $I=5,0$, тогда как в ряду меди замечается явление уже иного рода: сперва удельный вес возрастает, а потом уменьшается; Fe имеет удельный вес 7,8; $Co=8,6$; $Ni=8,5$; $Cu=8,8$; $Zn=7,1$; $As=5,7$, $Se=4,3$; $Br=3,0$. Очевидно, что та правильность, которая в ряду серебра столь очевидна, здесь уже меньше явственна, хотя еще и существует непрерывное возрастание удельного объема с возрастанием веса атома. Поэтому можно сказать, что те два элемента, которых недостает еще в системе и которые должны представлять сходство с алюминием и кремнием и имеют атомный вес около 70, будут представлять атомный объем около 10 или 15, т. е. будут иметь удельный вес около 6 и, таким образом, займут как раз во всех отношениях середину или составят переход по свойствам от цинка к мышьяку. Может быть индий занимает именно это место в ряду алюминия, если в определении его веса атома можно допустить погрешность, происходящую, может быть, от неполного очищения от металлов более тяжелых, чем он (может быть, кадмия). После сказанного будет понятно, что в строке натрия мы встречаем явление, совершенно отличное от пред[68]ыду-щих. Действительно, натрий представляет объем 24, магний — 13,7, алюминий — 10,3, т. е. до этих пор объем атома с увеличением атомного веса уменьшается, а удельный вес увеличивается. Идя далее, мы встречаем усложнение: кремний имеет объем разве немного больше, чем алюминий, а именно около 11; фосфор в своих двух изменениях представляет удельный вес: 1,96 для красного фосфора и 1,83 для белого фосфора, т. е. имеет объем атома 15,8 и 17,0, так же как сера в своих двух изменениях, которых удельный вес почти такой же, как и для двух видоизменений фосфора; призматическая сера имеет удельный вес 1,96, а обыкновенная сера 2,06, т. е. объем атомов серы в обоих состояниях = 15,5 и 16,3. Для хлора, следующего за серою в этом ряду, объем атома близок к 26, потому что жидкий хлор имеет удельный вес, близкий к 1,3. Итак, начиная от натрия до алюминия мы имеем уменьшение в объеме, а потом увеличение; но при этом нет надлежащей правильности. Последнее отчасти

объясняется тем различием физического состояния, какое существует для элементов, находящихся в этом ряду, и какого нельзя предполагать для элементов, находящихся в двух предыдущих рядах, по крайней мере в столь значительной мере, как здесь. Натрий и магний, по крайней мере последний, вероятно, в своей частице заключают по одному атому; аналогия с кадмием и летучесть это могут подтвердить. Для кремния едва ли можно сомневаться в том, что его частица заключает, как и частица углерода, значительное число атомов, чем и объясняется то отступление, которое представляют углерод и кремний от закона Дюлонга и Пети, как я постараюсь это доказать в особой статье *. Фосфор в своей частице заключает по крайней мере 4 атома; красный, вероятно, еще сложнее, чем белый; его атомы еще более сближены, полимерное состояние еще более сложное. То же самое должно заметить и относительно серы. Призматическая сера проще ромбической, но и в первой заключается, по крайней мере, 6 атомов в частице, как видно по плотности паров серы, наблюдаемой при температуре около 600° . Хлор, находящийся в этом же ряду, содержит только 2 атома в своей частице. Если бы сера была известна в жидком виде и в том же полимерном состоянии, в каком известен хлор, то, вероятно, представляла бы гораздо больший объем атома. Таким образом, в строке натрия — хлора сгруппировались элементы, весьма различные по числу атомов, заключающихся в их частице; от того не мудрено, что мы здесь замечаем отсутствие той стройности, которая свойственна другим разобранным нами рядам. Если мы возьмем крайние члены рассмотренных нами строк, то заметим следующее: серебро имеет объем, значительно отличающийся от объема иода; объем меди еще более разнится от объема брома, но объем натрия мало разнится от объема хлора. Не зависит ли это от того, что частицы натрия и меди составлены различным образом? Рассматривая описываемые ряды элементов по вертикальным рядам, заметим следующую особен[69]ность, ясно отличающую эти ряды от ряда лития, калия,

* Статья эта помещена уже в «Журнале Русского Химического Общества», 1870, вып. 2. ☉

рубидия, цезия и сходных с ними, ранее того рассмотренных. Действительно, там мы видели возрастание и удельного веса, и атомного объема, соединенное с увеличением атомного веса и химической энергии; здесь замечается как бы обратное: натрий, медь и серебро при увеличении атомного веса представляют уменьшение в химической энергии, так же, как и при переходе от магния к цинку и кадмию. Объем атома магния (13,7) больше объема цинка (9,1) и кадмия (12,8), точно так, как объем натрия больше объема меди и серебра. Притом медь и цинк представляют меньший объем, чем серебро и кадмий, совершенно точно так, как и в соответственных рядах правой стороны таблицы. Действительно, фосфор в обоих своих видоизменениях представляет больший объем, чем мышьяк; но объем сурьмы больше, чем объем мышьяка, подобно тому как объем кадмия и серебра больше, чем объем цинка и меди; но объем селена больше, чем серы, а теллура еще больше, чем селена; для хлора же, брома и иода объемы атомов, как известно, близки между собою.

Из сказанного явственно, что существует некоторая правильность в изменении удельных весов и атомных объемов в рядах элементов, распределенных в общую систему по величине атомных весов. Но эта правильность нарушается теми изменениями в физической и химической природе элементов, от которых зависит количество их атомов, входящих в частицу, и качество атомов или способность их вступать в химические соединения. Если мы обратим для примера внимание на первый ряд элементов, куда относятся щелочные металлы, медь и серебро, то найдем следующие числа: $\text{Li}=11,8$; $\text{Na}=23,7$; $\text{K}=44,8$; $\text{Cu}=7,2$; $\text{Rb}=56,1$; $\text{Ag}=10,3$; . . . $\text{Tl}=17,2$, т. е. на вид не увидим никакой правильности в изменениях объемов атома. Но, обращая внимание на ближайшее сходство, существующее между литием, калием, рубидием и цезием, с одной стороны, и натрием, медью и серебром — с другой, мы увидим уже некоторую правильность, в первом ряду несомненную, а во втором, по-видимому, состоящую в том, что медь имеет наименьший объем; для элементов, стоящих ниже и выше ее, объем атома больше, чем для меди. Это совершенно параллельно тому, что в ряду магния, цинка и кадмия объем цинка значительно

меньше, чем магния, и даже меньше, чем кадмия; свинец же представляет больший объем, чем таллий, как и цинк — больший, чем медь, и как кадмий — больший, чем серебро; но магний имеет объем меньший, чем натрий. В ряду фосфора объем мышьяка меньше объема фосфора и меньше объема сурьмы и висмута; но объем висмута больше, чем свинца, так же, как объем сурьмы больше, чем кадмия. Эти сложные отношения приобретают особый смысл, когда сопоставить свойства элементов со свойствами их соединений и особенно с реакциями, в которые они вступают. Эти отношения излагаются мною во 2-м томе моего сочинения «Основы химии» и не входят в задачу этой статьи. Но для того, чтобы дополнить сказанное выше указанием на то разнообразие отношений, какое замечается при этом, прибавлю несколько отрывочных замечаний, касающихся до удельного веса и объема аналогических соединений, принадлежащих к рядам, рассмотренным ранее.

[70] Удельный вес соединений калия всегда немного меньше, чем соответственных соединений натрия; например, хлористый калий имеет удельный вес 1,9, а хлористый натрий — 2,1; селитра поташная — 2,1, а натровая — 2,2; едкое кали — 2,0, а едкий натр — 2,1; окись калия — 2,7, а окись натрия — 2,8; металлический калий — 0,87, а натрий — 0,95. Совершенно в таком же отношении между собою находятся магний и кальций: соединения магния обыкновенно несколько тяжелее соединений кальция. Например, окись кальция имеет удельный вес 3,2, а окись магния — 3,7; водная известь — 2,2, а водная магнезия — 2,3; хлористый кальций — 2,1, а хлористый магний — 2,2 *; углекислая соль в состоянии

* Серноизвестковая соль представляет удельный вес 2,95, а безводная серномагнезиальная соль — 2,65. Это кажущееся отступление зависит, по моему мнению, от того, что серноизвестковая соль в безводном состоянии является в двух полимерных состояниях. В том виде, в каком она получается при прокаливании гипса, она способна соединяться с водою и тогда, вероятно, имеет меньший удельный вес; должно полагать, он будет около 2,5; в состоянии же ангидрита серноизвестковая соль не имеет способности соединяться с водою, и в этом виде она едва ли не представляет полимерного состояния тому, в кото-

шпата имеет удельный вес 2,72, а углемагнезиальная соль в состоянии шпата — 2,95; кальций имеет удельный вес 1,58, а магний — 1,74. Таким образом, соединения кальция относятся к соединениям магния совершенно точно так, как соединения калия относятся к соединениям натрия; поэтому с увеличением пая здесь будет и увеличение объема. Но если пойдем далее, то заметим вновь уменьшение в объемах; так аналогические соединения меди и натрия близки по объему, например, окись натрия Na_2O имеет объем частицы 22, а закись меди Cu_2O — 25; объем частицы хлористого натрия = 28, а полухлористой меди, соответствующей поваренной соли, также 28, потому что удельный вес ее = 3,5, хотя натрий и медь в свободном состоянии и представляют, как мы видели, весьма значительную разницу в объемах; удельные веса соединений меди и натрия весьма различны. Так точно и цинк в своих соединениях имеет объем немного меньший, чем кальций, а именно — близкий к магнию; так, окись цинка представляет объем частицы 45, потому что удельный вес 5,6, а окись магния имеет объем 11. Хлористый цинк представляет объем 48, а хлористый магний — 43; серноцинковая соль в безводном состоянии — 43, а серномагнезиальная соль — 44. Следовательно, переход от натрия к меди (в солях закиси) и от магния к цинку в соответственных соединениях не влечет за собою значительного изменения в объемах, несмотря на значительную разницу в объемах самих металлов и в энергии в свободных металлах. Соединения серебра в солях окиси представляют почти такой же объем, как и соединения меди в солях закиси, следовательно, такой же, как и соединения натрия. Достаточно, например, указать на то, что азотносеребряная соль имеет частичный объем 39,0 (удельный вес 4,34), тогда как азотнатровая соль представляет частичный объем 37,9, а удельный вес 2,24; полухлористая медь имеет объем 28,0, а хлористое серебро [71] 26,3. Заме-

ром находится в алебастре, и никак уже не в состоянии аналогическом с безводною серномагнезиальною солью. Впрочем, и последняя после сильного прокаливания очень медленно растворяется в воде, что может зависеть от происходящего при этом молекулярного изменения.

чительно при этом еще и то, что медь, в солях окиси представляя изоморфизм и сходство с солями магнeзии, представляет с ними и близость в величине удельных объемов. Так, например, безводная серно-магнeзильная соль имеет объем 44, а безводная серномедная соль — 45. Это сходно с тем, что хромовая соль представляет объем (72), близкий к объему сернокалиевой соли (66), а марганцовокалиевая соль, KMnO_4 , имеет объем 58,3, немногим только больший, чем хлорноватокалиевая соль KClO_4 , которой объем = 54,6. Объем хромовой и марганцовой солей здесь оказывается больше, чем соответственных солей, заключающих серу и хлор, хотя объем атомов хлора и серы гораздо больше, чем хрома и марганца. Из этого видно, что в соединениях, составленных аналогически, нередко замечается сходство в величине объемов и такое отношение объемов, которое нисколько не предугадывается и нисколько не согласуется с такими объемами, какие имеют входящие элементы в отдельном состоянии. Оттого и становится понятным, что в системе, предложенной нами и основанной на величине атомных весов и сходстве в химическом характере, заключаются указанные выше отступления от того простого порядка, которого можно было бы ожидать. Атомные веса, как и аналогии, определяются не по свойствам отдельных элементов, а по свойствам и составу соединений.

Замечания, приведенные выше, могут служить новым доказательством того положения, которое я защищал в своей статье «Удельные объемы» и которое можно формулировать следующим образом: по объему *соединений* нельзя судить об объеме составных частей. Поэтому-то и должно с весьма большою осторожностью принимать те системы удельных объемов, которые основываются на допущении противоположного положения.

П р и м е ч а н и е. Изложенное здесь было сообщено мною на съезде в августе 1869 г. В 1870 г. в *Анналах Либиха* (после того, как эта статья была отслана мною для напечатания) появилась статья Лотара Мейера, трактующая о том же предмете. Выводы г. Мейера основаны на допущении предложенной мною системы элементов и согласны с теми, которые сделаны мною в отношении к объемам атомов. Он также обращает особое внимание на нисходящие и восходя-

ние ряды элементов и на последовательность изменения объемов. Но выводы выиграли в ясности от графического изображения, приложенного к статье. Помещая эту приписку, я не имею желания поднимать вопроса о научном первенстве (по моему мнению, эти вопросы не имеют часто никакого ученого интереса), а желаю только указать на таблицу, приложенную к статье г Мейера, как на средство, помогающее уловить и изъяснить те сложные отношения, на которые указано в предыдущих строках.☉

*(Труды 2-го съезда русских естествоиспытателей
и врачей в Москве, 1870, ч. 1, отд. 2, стр. 62—71).*

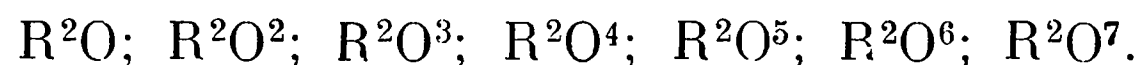
О КОЛИЧЕСТВЕ КИСЛОРОДА В СОЛЯНЫХ ОКИСЛАХ И ОБ АТОМНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

[14] Образование окислов в прежнее время сравнивали с образованием хлористых соединений, потому что в большинстве случаев состав обоих родов соединений оказывался соответственным. В настоящее время наиболее распространено такое представление о кислородных соединениях, которое не допускает аналогии между окислами и хлористыми соединениями, что отчасти и оправдывается отсутствием хлористых соединений, соответствующих перекисям, а иногда и кислотным окислам, т. е. ангидридам кислот. По этому представлению хлор есть элемент одноатомный и потому могущий присоединяться к данному элементу только сообразно с его атомностью, тогда как кислород может присоединяться в неопределенно-значительном количестве, вследствие своей двуатомности. В частицу, содержащую, например, два одноатомных элемента (например, как H, Cl, K), можно вставить любое количество кислорода, не разрывая связи; а потому одноатомный хлор может образовать окислы состава Cl^2O , Cl^2O^2 , Cl^2O^3 , Cl^2O^5 и Cl^2O^7 . Кислород образует с марганцем окислы, содержащие на 2 пая марганца 2, 3, 4, 6 и 7 паяв кислорода; но он образует с хлором только немногие соединения. Таким образом, атомность элемента, указывающая на предел в соединениях с хлором, вовсе не служит указанием для суждения о количестве окислов, образуемых данным элементом. В предлагаемом сообщении я желал указать на возможность обобщения ныне существующих сведений об образова-

нии окислов, а именно тех, которые способны вступать в соляные разложения.

Между окислами доныне известно не более 8 самостоятельных атомических форм, а именно: R^4O , т. е. квадрантные окислы, весьма мало исследованные и отличающиеся большою непрочностью; они известны только для так называемых одноатомных элементов, как серебро и натрий; затем следуют более обыкновенные, R^2O , RO , R^2O^3 , RO^2 , R^2O^5 , RO^3 и R^2O^7 .^o Судя по [15] тому разнообразию окислов, какое образуют некоторые элементы, можно думать, что всякий элемент способен давать окислы всевозможных форм. Некоторые элементы и в настоящее время получены или непосредственно в виде большинства этих степеней окисления, или, по крайней мере, образуют соли, им соответствующие. Таковы, например, азот, марганец, хлор, молибден, вольфрам и др. Даже калий дает по крайней мере 4 таких соединения K^4O , K^2O , KO и KO^2 . Однако для данного элемента постоянство различных окислов, образуемых им, весьма разнообразно. Некоторые окислы, как, например, для калия перекиси KO , KO^2 и недокись K^4O столь непостоянны, что мы не получаем соляных соединений, соответствующих этим степеням окисления, или они непрочны. Некоторые окислы элементов так малопрочны, что и получить их в отдельности иногда весьма затруднительно; таковы, например, высшие степени окисления хрома, меди и других. Можно даже думать, что всякий элемент способен дать все возможные формы окисления, если бы находился в подходящих для этого условиях, но только известные формы его окислов обладают постоянством, а потому вопрос об окислах сводится к вопросу о прочности известных химических соединений. Нельзя избрать лучшего признака для определения относительной степени прочности окислов, как способность их образовывать соляные соединения. Признак этот тем более важен, что о многих степенях окисления мы судим только по соляным соединениям, образуемым этими окислами. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем иметь в виду только те окислы элементов, которые способны давать соли. Между этими окислами достаточно указать обобщение для высших степеней окисления, потому, что низшие

окислы будут представлять неопредельные соединения соответствующие высшим степеням, составляющим предел для соляных окислов. Между этими низшими степенями окисления известен ряд квадрантных окислов, отличающихся уже столь большим непостоянством во всех доныне известных примерах, что этого рода окислы по справедливости можно назвать недоокисями, тем более что они во множестве обстоятельств легко разлагаются на элемент (металл) и высшую степень окисления. Притом такие окислы известны только для тех элементов, которые образуют одну из 7 других форм окисления. Итак, мы имеем в виду только 7 предельных форм [16] соляных окислов. Эти формы для параллелизма сравнения могут быть выражены так



Этому ряду окислов как раз соответствуют те 7 рядов простых тел в которые естественнее всего распределяется большинство элементов, группируемых по сходству свойств и по определенной периодичности в величине их атомного веса. В статье об этом предмете, помещенной мною в 3 номере этого журнала (1869),[⊙] выражены принципы той системы, которая лежит в основании приводимого сопоставления.[⊙]

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 28,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
K = 39	Ca = 40	—	—	—	—	—
	Zn = 65	—	—	As = 75	Se = 79	Br = 80
Rb = 85	Sr = 87	—	?Zr = 90	—	—	—
Ag = 108	Cd = 112	—*	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128	I = 127
Cs = 133	Ba = 137.					

Приведенная здесь система элементов удовлетворяет не только естественной их группировке, не только отличию их по химическому

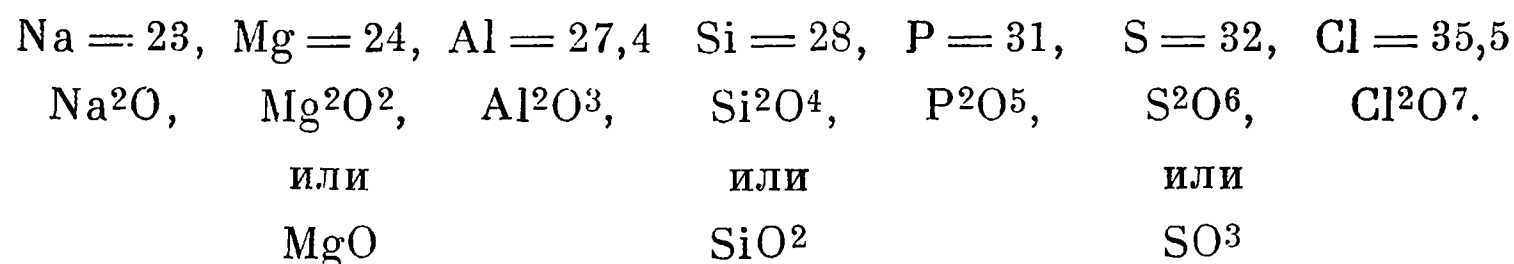
* В первом сообщении я считал уран (Ur = 116) занимающим это место системы; но в настоящее время, по многим соображениям, считаю это неверным, как о том будет сообщено, когда начатые в этом отношении исследования будут окончены.[⊙]

характеру (с одной стороны помещаются наиболее резкие металлы, с другой стороны — самые энергические металлоиды), но также удовлетворяют и тому порядку, в котором распределяются элементы по величине их пая*. В сообщении, сделанном на 2-ом съезде естествоиспытателей, я указал на то, что и физические свойства элементов до некоторой степени удовлетворяют такому распределению элементов. Естественность этой группировки дополняется тем, что она оказывается удовлетворяющею и тому порядку, в каком распределяются элементы по образованию предельных соляных окислов. Элементы первого столбца образуют высшие степени соляных окислов состава R^2O . Между ними калий, натрий, серебро, а, вероятно, и все другие, дают высшие степени окисления; но эти последние соляным характером не обладают и составляют тот отдел окислов, который справедливо называется перекисями. Во втором столбце помещаются щелочноземельные и сходные с ними металлы, для которых соляные окислы представляют состав RO . Высшие степени окисления для них составляют перекиси того же самого характера, какой свойственны и перекисям щелочных металлов. Элементы 3-го столбца дают соляные окислы состава R^2O^3 , и эти последние, в отличие от предыдущих, уже обладают слабым основным характером, появление кислотного характера становится уже очевидным. Такое свойство этих окислов зависит, конечно, не только от свойства самих элементов, но и от количества присоединенного к ним кислорода. Элементы 4-го столбца (C, Si, Sn) дают кислотные окислы формы RO^2 или R^2O^4 , — в этих окислах еще не резко выражен кислотный характер. Зависит это опять от тех же причин, которые обуславливают основные свойства окислов предыдущей группы. Несомненно, однако, что последовательно переходя в ряду элементов от одной группы к другой, мы встре-

* Сверх этих элементов существуют еще два разряда: 1) элементы с высоким паям Tl, Pb, Bi, Hg, Au, химический характер которых не имеет резкости, и 2) элементы сходные и близко-пайные. Между ними группа Fe, Cr, Mn, Co, Ni и, вероятно, Cu имеют пай от 52 до 65, другая группа содержит Pt, Ru, Rh, пай около 107, третья — Pt, Os, Ir, пай 197. Эти группы составляют переход от элементов последнего столбца к элементам первого столбца.

чаем окислы все более и более богатые кислородом и более обладающие кислотным характером. Это относится в наивысшей мере к тем остальным 3-м группам элементов, которых высшие степени соляных окислов представляют состав R^2O^5 (пятый столбец), куда относятся азот, фосфор, мышьяк и другие; а особенно к тем (шестой столбец), которые дают соединения вида R^2O^6 или RO^3 , куда относятся сера, селен и другие, но еще более к последней группе, образующей высшие соединения вида R^2O^7 , куда принадлежат галоиды.

Для большей ясности сопоставляем элементы второй строки с их предельными соляными окислами.



[18] Сопоставляя элементы в группы, мы руководились преимущественно величиною их атомного веса. Такое распределение удовлетворило естественной группировке элементов и оно оказывается удовлетворяющим и составу высших степеней соляных окислов, образуемых элементами отдельных групп. В этом смысле щелочные металлы суть элементы преимущественно одноатомные, а щелочно-земельные металлы оказываются двуатомными, как их обыкновенно и рассматривают, азот и его аналоги — пятиатомными, сера и сходные с нею — шестиатомными, а галоиды — семиатомными элементами. Немало подтверждений для этого найдется и между другими соединениями названных элементов. Достаточно указать, например, на образование нашатыря, подистого фосфония PH^4J , чтобы убедиться в пятиатомности элементов фосфорной группы. Рассматривают эти элементы как трехатомные, основываясь на том, что такие соединения, как нашатырь, не способны перегоняться, а при перегонке разлагаются, подобно соединениям с кристаллизационною водою и т. п. молекулярным присоединениям. Но в таком случае и медь нельзя считать элементом двуатомным, так как ее соединение $CuCl^2$ при на-

каливании разлагается, образуя хлор и CuCl . Многоатомность галоидов проявляется явственным образом не только в окислах, образуемых ими, но также и во взаимных соединениях JCl^3 , JCl^5 , равно как и в некоторых соединениях их с металлами. Таково, например, соединение треххлористого иода с хлористым калием KJCl^4 . Если же галоиды принять за многоатомные элементы, то все наши представления, основанные на атомности элементов, изменятся в такой мере, что, по моему мнению, уничтожится вся та простота представлений, которая свойственна гипотезе об атомных свойствах элементов. По моему мнению, понятие об атомности элементов, оказавшее свою долю влияния на развитие нашей науки, в настоящее время недостаточно уже для уяснения совокупности известных нам фактов; оно стремится выразить относительную прочность известных степеней соединения, но при этом ограничивается только соединениями с так называемыми одноатомными элементами — водородом, галоидами, щелочными металлами и т. п., не объясняя с достаточною полнотою и последовательностью образования соединений многоатомных элементов между собою, например с кислородом, азотом и другими. Достаточно для убеждения в этом напомнить, [19] что высшие кислородные соединения хлора более прочны, чем его низшие степени окисления и не только в солях, но и в отдельности. Учение об атомности элементов есть естественное, хотя и формальное развитие типического представления и, как последнее, пригодно преимущественно для обобщения одних реакций замещения.

Если приложить вышеприведенную систему элементов к сравнению водородных их соединений, то оказывается для этих последних порядок обратный тому, который существует для кислородных соединений. Галоиды удерживают 1 пай водорода, кислород, сера и аналоги — 2 пая водорода, азот, фосфор и прочие — 3, углерод, кремний — 4, а для первых 3-х групп водородных соединений до сих пор не известно. По аналогии можно судить, что бор и алюминий могут образовать, как высшие степени соединения с водородом, BH^5 и AlH^5 .^o В том различии, которое существует в степенях соединений элементов с кислородом и водородом, можно найти ключ к разреше-

нию многих вопросов, рождающихся при сравнении элементов по их способности соединения. Так, углерод оказывается четырехатомным и по отношению к кислороду, и по отношению к водороду, следовательно, он и элементы, стоящие с ним в одной группе, обладают 4-атомностью в высшей мере, чем другие элементы; оттого-то над углеродистыми соединениями столь явственно и можно развивать учение об атомности элементов, оказывающееся несостоятельным в применении к другим элементам. Углерод, по отношению к водороду, кислороду, хлору и целому ряду других элементов, четырехатомен, тогда как, например, азот, по отношению к кислороду, пятиатомен, а к водороду — трехатомен; сера в одном смысле двуатомна, в другом — шестиатомна. Этим, мне кажется, достаточно уясняются многие недоразумения в применении системы атомности элементов и полная применимость этого учения к рассмотрению углеродистых соединений. Углерод проявляется во всех своих соединениях с одной только атомностью, тогда как большинство других элементов изменяет эту атомность.

В том ряду идей, до которых касается это сообщение, мне кажется весьма важным тот факт, что хлористый алюминий в своей частице заключает Al^2Cl^6 , а не AlCl^3 , как хлористый бор BCl^3 , хотя окиси обоих суть R^2O^3 . По смыслу учения об атомности, образование окисла Al^2O^3 может быть объяснено столь же просто, [20] как и образование борного ангидрида, считая алюминий трехатомным. Но частичный состав хлористого алюминия, сопоставленный с частичным составом металлоорганических соединений алюминия, заставляет признать в алюминии более трех сродств, потому что здесь связаны чем-либо (считая хлор одноатомным элементом) 2 атома алюминия, входящие в частицу его хлористого соединения. Если принять Al трехатомным, нельзя допустить, что два пая его Al^2 шестиатомны, если же признать, а priori, Al четырех- или пятиатомным (тогда Al^2 можно признать шестиатомным), то будет непонятно отсутствие предельных соединений. Итак, мы впадаем в ряд противоречий. Для того, чтобы объяснить подобного рода факты, необходимо или получить высшие степени соединения алюминия, или устранить, что мне кажется наиболее

верным, представление об атомности элементов, т. е. резко и ясно определенной, или ограниченной для всех случаев равной способности к соединениям. Словом, мне кажется, что количества элементов, соединяющихся в частицы, подчиняются немногим, еще не формулированным, но очевидно простым и общим законам, не имеющим ничего общего с понятием об атомности элементов. При выводе этих законов необходимо будет принять во внимание ту связь между весом атомов и их способностью к соединениям, указание которой составляет предмет этой статьи.

В заключение считаю излишним сделать вывод из всего сказанного:

1) Естественное распределение элементов по группам, на основании величины их атомного веса, отвечает тому количеству кислорода, которое могут удерживать эти элементы в высших степенях своих соляных окислов.

2) Чем более вес атома элемента (в ряду не сходных, но близких по величине атома, например Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl),[⊙] тем больше кислорода и тем меньше водорода он может удерживать в своем соединении *.

[21] 3) Этим объясняется до некоторой степени способность азота и фосфора давать кислоты, отвечающие окислам R^2O^5 , серы и т. п. элементов RO^3 , и способность галоидов $\odot$ давать высшие, очень постоянные кислоты, отвечающие окиси состава R^2O^7 , что не предугадывается ныне распространенным представлением об атомности элементов.

* Между элементами с близкими величинами атомов существуют и такие, которые весьма близки между собою по химическим свойствам. Таковы, например, ряды церия (Ce, La, Di), палладия, платины и железа. Так, в последнем ряду мы имеем Cr=52, Mn=55, Fe=56, Co=59, Ni=59,5. Хром составляет переход к Ti=50 и V=51, а никкель к Cu=63,4 и Zn=65,2. Для этих рядов, имеющих особый самостоятельный интерес, заставляющий меня отложить замечания о них до другого раза, для этих рядов: чем *меньше* вес атома, тем более резко выражена способность образования высших проч[21]ных соляных окислов и кислот. Но достойна замечания последовательность в изменении этой способности, совпадающая опять с последовательным изменением в величине атомов.

4) Количество водорода, способного удерживаться элементами различных групп, представляет порядок, противоположный тому, в котором эти группы распределяются по отношению к соединению с кислородом; оттого становится понятным, что сера, с одной стороны, соединяется с 3-мя паями кислорода, а с другой, — только с 2-мя паями водорода. Углерод по соединениям с О и Н четырехатомен.

5) Таким образом должно допустить, что атомность элемента меняется не только в разных степенях его окисления, но и в соединениях его с различными элементами. А так как этим разрушается та простота воззрений, какая свойственна учению об атомности элементов, то его должно считать неудовлетворительным во многих отношениях, а потому пригодным разве (и то временно) только для облегчения изложения некоторых фактов химии, но не для понимания причины химических явлений.

6) Атомный вес элементов, определяя их сходство и многие свойства, дает возможность предвидеть и формы атомных соединений, которые они образуют *. Химические свойства элементов суть периодические функции атомного их веса.

* Чтобы выразить это в наиболее резкой, хотя и совершенно гипотетической форме, я приведу следующий пример: натрий одноатомен; оттого он образует соединения Na^2O и NaHO . Пай его равен 23. Магний двухатомен и образует окисел вида MgO ; пай его равен 24. При этом с одним паем кислорода в окиси магния соединено 24 части этого элемента, точно так, как в едком натре 23 части натрия и 1 весовая часть водорода. Магний эквивалентен водородистому натрию и даже равен с ним в весе. Точно так кальций имеет одинаковый вес (40) с водородистым калием KH ($39+1$) и подобно ему соединяется с 1 атомом кислорода. Это как будто бы показывает, что кальций есть соединение водорода с калием; увеличение в весе атома влечет за собой изменение в способности соединяться с другими элементами. ☉ Такое изменение, после некоторого предела, возвращается опять к первоначальной форме соединения, так что относительно способности образовывать известные атомные соединения существует та периодичность зависимости от атомного веса, какая оправдывается и в отношении к изменению многих других свойств элементов, что составляло предмет моего предшествующего сообщения, помещенного в I-м томе «Химического журнала». ☉

(ЖРХО, т. II, вып. 1, 1870, стр. 14—21)

О МЕСТЕ ЦЕРИЯ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

⟨24 ноября/6 декабря 1870 г.⟩

[445] Основываясь на указанной мною * периодической зависимости физических ** и химических *** свойств элементов от величины их атомного веса, я должен был думать ⟨****⟩, что атомные веса индия ***** урана ***** и церия (а потому, вероятно, и его спутников) необходимо изменить, потому что эти элементы не подходят или по форме своих окислов или по своим свойствам [446]

* В «Русском Химическом Журнале», 1869 г., стр. 60.©

** Сообщено в августе 1869 на 2-м съезде русских естествоиспытателей, бывшем в Москве.

*** «Русский Химический Журнал», 1870 г., стр. 14.

⟨**** «Журнал Русского Химического Общества», 1869, стр. 73.⟩

***** L. Meyer (Annalen d. Chemie u. Pharm., VII Supp.-B., p. 354 ⟨1870⟩) на основании извлечения, помещенного в Zeitschrift ⟨1869, стр. 405⟩, воспользовался системою, предложенной мною, ⟨не зная подлинных моих работ (см. выше *, ***)⟩©; он, однако, первый высказал, что на основании той законности, которая была высказана мною, должно пай In из 75 переменить в 113, что ныне доказал Бунзен и что, независимо от него, было предложено мною.

***** Что касается до пая урана, то в первом моем сообщении* я считал его аналогом В, Al и помещал на месте III—5 (см. прилагаемую таблицу), но уже ⟨(август 1869 г.)⟩ во втором своем сообщении ** я отказался от этого.

под законность, указанную мною. Для подтверждения сделанных мною предположений я предпринял определение теплостойкости указанных металлов. ☉

В то самое время, когда я приступил к этому исследованию, явилась статья* Бунзена, показавшего, что теплостойкость индия (0,057) действительно заставляет изменить его пай в том смысле, какой удовлетворяет вышеуказанной законности. Препринимый пай ($H=1, O=16, In=75,6$) должно изменить в $In=\frac{3}{2} 75,6=113,4$. Тогда индий по пай и составу своей окиси и по $\langle$ осаждаемости $BaCO^3$ и по своим металлическим $\rangle$ свойствам входит в систему:

	Pt	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Атомный вес	106	108	112	113	118	122	$\langle 125? \rangle$	127
Уд. вес	11,7	10,5	8,6	7,3	7,2	6,7	6,2	4,9
Высшая степень окисления, дающая соли	—	Ag^2O	CdO	In^2O^3	SnO^2	Sb^2O^5	TeO^3	J^2O^7 .

Таким образом,☉ была замечена неправильность в величине атомного веса индия, и определения теплостойкости это подтвердили. Сделанные мною предварительные определения теплостойкости индия $\langle (0,055) \rangle$ привели к выводу, согласному с тем, который дан Бунзеном.

Что касается до урана, то, судя по соображениям, развитым мною в моем сочинении «Основы химии» (1870, т. II, стр. 382), я думаю, что [447] пай его должно удвоить ($\langle$ при $U=240 \rangle$ окись будет UO^3 , закись UO^2), для доказательства чего я и предполагаю определить плотность паров хлористого урана (ныне UCl^2 , а по моему мнению, UCl^4) и теплостойкость самого металла.☉ $\langle$ Если $U=240$, то $\rangle$ уран при этом становится в группу Cr, Mo, W ☉ (см. таблицу).

Затем остаются вне системы только церий и его спутники. Что касается до последних, то пока их соединения и веса их атомов с положительностью не известны, трудно дать им надлежащее место, но сам

* Poggendorf's Annalen, 1870, № 8 ☉, p. 27.

церий и его соединения исследованы уже столь подробно, что относительно их можно уже говорить с уверенностью. Ныне принятый пай церия ($\text{Ce}=92$) основывается на допущении для *обыкновенной* степени окисления церия состава CeO ($\text{O}=16$), высший окисел его при этом имеет состав Ce^3O^4 ; он, как показал Гольцман, «Раммельсберг» и др. дает соли, но известно, что он и окисляет: выделяет J из HJ, превращает MnO в MnO^2 и т. п. Допустив этот пай Ce, мы не находим ему надлежащего места в системе *, а потому я и предлагаю изменить его пай, придав обыкновенной степени окисления церия формулу [448] Ce^2O^3 . Тогда пай церия будет $\text{Ce}=\frac{3}{2}92=138$, а высший окисел получит простой состав CeO^2 . Тогда церий помещается по величине атомного веса в ряде элементов, следующих за $\text{Cs}=133$ и $\text{Ba}=137$, а по формуле высшей степени окисления его должно поставить в группу Ti, Zr, т. е. на место IV—6, как видно из прилагаемой таблицы. Такое положение церия «вполне» согласуется со свойствами его и степеней его окисления, как видно из следующего: ☉

	Rb	Sr—Zr	Cs	Ba—Ce			
Атом. вес	85	87—90	133	137—138			
Уд. вес	1,5	2,5—4,2	2,2?	3,6—5,5.			
	SiO ²	TiO ²	ZrO ²	SnO ²	CeO ²	PbO ²	ThO ²
Частичный вес	60	82	122	150	170	239	263
Частичный объем	22	20	22	22	24	26	29 ☉

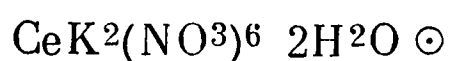
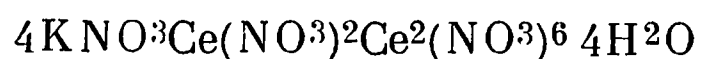
Замечая (см. таблицу), что при переходе от K, Rb к Cs или от Ca, Sr к Ba мы встречаем более энергические основания, станет понятным, почему, идя от TiO^2 и ZrO^2 к CeO^2 , мы переходим от слабо кислот-

* В верности числа, выражающего пай церия, не может быть сомнения, потому что определения Берингера, Германа, Мариньяка, Бунзена и Раммельсберга очень согласны между собою, а допустить, что ныне признаваемый элемент есть закись Ce^2O , подобно тому как это случилось с U и V, нет пока никакого основания.

мат.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	$L = 7$	$K_2 = 9,4$	$A = 11$	$C = 12,8$	$S = 14$	$D = 16$	$F = 14$	
1	$M_0 = 23$	$M_3 = 24$	$M_1 = 24,4$	$S_0 = 28,2$	$S_1 = 31$	$S_2 = 32$	$S_3 = 35,3$	
2	$K = 39$	$L_0 = 20$	$R_1 = 44$	$S_1 = 50$	$V = 51,8$	$R_2 = 52$	$M_0 = 53$	
3	$L_0 = 63,4$	$L_0 = 69,2$	$R_1 = 68$	$R_2 = 72,2$	$M_1 = 73$	$M_2 = 74$	$R_3 = 80$	
4	$K_1 = 85,4$	$S_1 = 87,6$	$R_2 = 90$	$S_2 = 90$	$M_1 = 94$	$M_0 = 96$	$R_1 = 98$	
5	$M_0 = 108$	$C_3 = 112$	$S_2 = 113,2$	$S_3 = 118$	$S_4 = 122$	$S_5 = 128$	$S_6 = 130$	
6	$C_3 = 133$	$M_0 = 133$	$R_3 = 135$	$S_4 = 138$	$S_5 = 140$	$S_6 = 142$	$S_7 = 144$	
7			$R_4 = 144$	$S_5 = 148$	$S_6 = 152$	$S_7 = 156$	$S_8 = 160$	
8				$S_6 = 160$	$S_7 = 162$	$S_8 = 166$	$S_9 = 170$	

Фотокопия 11. Автограф «короткой» таблицы элементов с нумерацией рядов и столбцов, но без VIII группы

[449]



«По типу
CeX⁴.»

⟨Ce... 92. 0,05 = 4,6; 138. 0,05 = 6,9⟩

** Для избежания некоторых сомнительных поправок я определяю теплоемкость <(по методу Коппа)> по отношению к известным уже металлам, которые беру в том же количестве, как и исследуемый металл.

⊙ Эти данные я считаю во всяком случае только предварительными и потому предполагаю для точных определений употребить более чувствительные приборы <(маленький воздушный или ртутный калориметр)> и получить более чистый церий. Замечу еще, что металлический барий (8 гр.), полученный также от г. Шухарда, дал теплоемкость такую же, как и церий <(0,05)>, что служит подтверждением ныне принятого для него атомного веса 137.⊙

$$\langle \text{Ba} \dots 137. 0,05 = 6,85 \rangle$$

В заключение привожу таблицу, выражающую систему всех элементов <и вполне соответствующую периодической законности>. В ней нет только [451] иттрия *, эрбия,⊙ <дидима и лантана,> потому что их свойства и атомные веса мне кажутся еще недостаточно прочно установленными. ⊙ Знаком ? обозначены такие элементы, величина атомного веса которых подлежит <исправлению>; ⊙ так, <из таблицы видно,> ⊙ что пай Те менее пая иода, пай осмия менее пая платины.⊙ Для атомных весов взяты только круглые числа, потому что в десятых, а часто и в целых есть еще сомнение.

Наибольшее сходство свойств замечается между четными членами данной группы.⊙ Главное же, что я желаю резко выставить, состоит в том, что сходство существует и по вертикальным и по горизонтальным рядам. Так, по свойствам своих соединений Nb сходен и с V, Ta и с Zr, Mo. ⊙ Замечу еще, что во всех группах четные члены имеют более металлический, основной характер, а нечетные и между ними особенно члены верхних рядов и высших групп имеют более кислотный, неметаллический характер. <Последние дают металлоорганические соединения, первые не дают.> [452] Элементы с <самым> малым атомным весом я называю *типическими*; их отношение к другим элементам можно уподобить отношению первых, низших гомологов (например, CH^4 , C^2H^2 , < CH^2O^2 > ⊙ и т. п.) к высшим гомологам.

* Если принять для иттрия пай Бунзена (61,7) и изменить формулу его окиси в R^2O^3 , то $\text{Yt}=92,5$ можно поставить в положение III—4, тогда пай его должен быть около 90, а плотность металла, стоящего на этом месте, должна быть около <3,5>.⊙

Считаю сверх того не излишним обратить внимание: 1) на то, что ныне не известно с достоверностью ни одного элемента из двух рядов, начиная от V—6 до IV—8 $\odot$, 2) что элементы VIII группы представляют несомненное «большое» сходство как в отдельности, так и в своих соединениях, особенно в аммиачных «и цианистых», 3) что предлагаемая мною система элементов не только выражает так назы-

[453—454]

СИСТЕМА

	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV
Типический ряд {	$\begin{matrix} \text{H} = 1 \\ \text{Li} = 7 \end{matrix}$			
Ряд 1	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28
» 2	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 50?
» 3	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72
» 4	Rb = 85	Sr = 87	(Yt? = 92?)	Zr = 90
» 5	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118
» 6	Cs = 133	Ba = 137	(Di = 143?)	Ce = 138
» 7	—	—	—	—
» 8	—	—	—	—
» 9	(Au = 197)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207
» 10	—	—	—	Th = 231
Высшие формы окислов, дающих соли	R ² O	R ² O ² или RO	R ² O ³	R ² O ⁴ или RO ²
Высшие формы соединений с водородом	—	—	RH ⁵ ?	RH ⁴

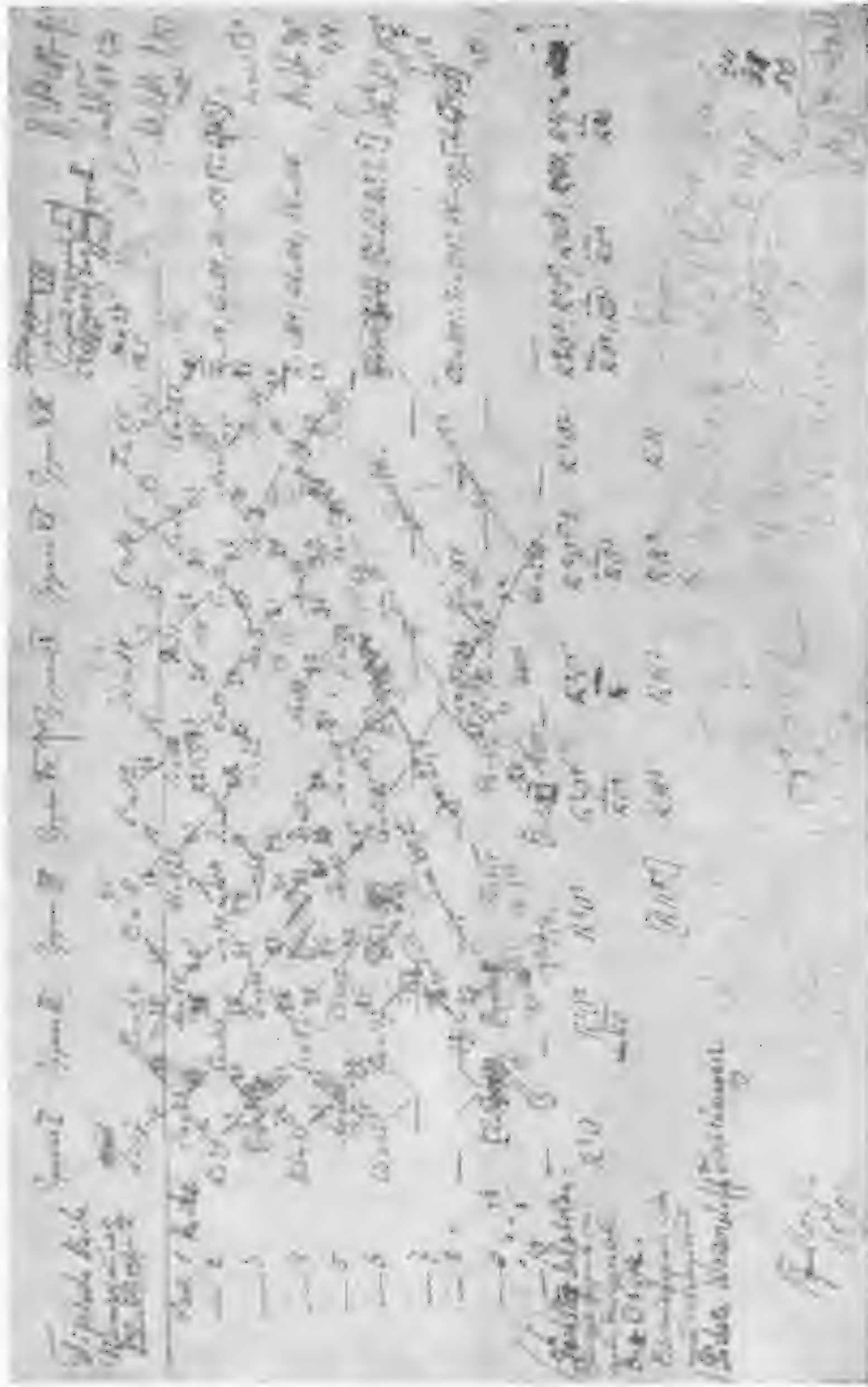
ваемые электрические различия элементов и группирует их согласно их естественному сходству, хотя и основывается единственно на величине их атомного веса, но и дает новое объяснение так называемой атомности элементов, о чем я предполагаю сообщить впоследствии. ©

(*Mélanges physiques et chimiques,*

m. VIII, 1871, стр. 445—454)

ЭЛЕМЕНТОВ

Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII (переход к группе I)
N = 14	O = 16	F = 19	
P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56; Co = 59; Ni = 59; Cu = 63
As = 75	Se = 78	Br = 80	
Nb = 94	Mo = 96	— = 98	Ru = 104; Rh = 104; Pl = 106; Ag = 108
Sb = 122	Te = 128?	J = 127	
—	—	—	(La? Di? Er?)
—	—	—	
Ta = 182	W = 184	—	Os = 199?; Ir = 198?; Pt = 197?; Au = 197
Bi = 208	—	—	
—	Ur = 240	—	—
R ² O ⁵	R ² O ⁶ или RO ³	R ² O ⁷	R ² O ⁸ или RO ⁴
RH ³	RH ²	RH	—



Фотокопия 12. Автограф черновой таблицы элементов для статьи «О месте перия в системе элементов»

**ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ
К УКАЗАНИЮ СВОЙСТВ НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ***

[25] Так как разделение элементов на основании электрических и металлических свойств, так же как и на основании способности разлагать воду, совершенно не удовлетворяет естественному сходству, существующему между многими из них, и так как деление элементов на основании их, так называемой, атомности основано на совершенно условных допущениях, а потому оно и соединяет нередко в одну группу столь различные элементы, как К, Na, Cl, F, то и должно считать предложенные до сих пор системы элементов как искусственные, т. е. основанные на одном или немногих признаках. Распределение элементов по величине их атомного веса в том виде, как оно было предложено мною в прошлом году, удовлетворяет требования более строгой системы, чем предшествовавшие; но, однако, оно представляло два важных недостатка: во-первых, — тот, что часть элементов, а именно *церитовые* элементы, *уран* и *индий* не находили надлежащего места в этой системе, а потому можно было думать, что принцип периодической зависимости свойств от величины атомного веса, лежащий в основе предложенной мною системы, не отличается тою общностью, какая должна составлять свойство принципов естественной системы; а во-вторых, в той форме, которая казалась мне тогда наиболее удоб-

* Из лаборатории С.-Петербургского Университета.

ною для выражения всех соотношений, предложенное мною распределение элементов представляло близкое сопоставление таких двух групп элементов, как щелочные металлы и галоиды, которые по химическому характеру наиболее отличны между собой. Одни суть представители истинных металлов, а другие — самых резких металлоидов; одни соединяются с небольшим количеством кислорода, а другие — с значительным; одни образуют соединения с водородом, а другие не дают таких соединений. Эти два недостатка той системы элементов, которая была предложена мною первоначально, в настоящее время уже могут быть устранены [26] с гораздо большею полнотою, чем то было возможно в прежнее время и вследствие того есть возможность, применив те самые начала, которые изложены были в химическом журнале за 1869 год, страница 60, положить основание совершенно естественной системы элементов, указание существенных свойств которой и составляет предмет этой статьи.

Но прежде чем перейти к этому предмету, считаю излишним упомянуть о том, что в моем сочинении «Основы химии», том II-й, стр. 383, ⁹ я предложил изменение в атомном весе урана, а именно — ныне принятый атомный вес его $U=120$ мне кажется возможным и необходимым изменить в $U=240$; тогда обыкновеннейшая форма урановых соединений U^2X^6 превращается в UX^6 , т. е. окись урана получает формулу UO^3 такую же, как ангидриды хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот, с которыми окись урана представляет то сходство, что она дает соединение с щелочами, подобное щелочным солям, образованным названными кислотами, а именно — состава $K^2U^2O^7$ ($U=240$), такого же как и $K^2Cr^2O^7$ или как $K^2Mo^2O^7$ или всего ближе к $K^2W^2O^7$. Правда, что эти щелочные соединения окиси урана весьма мало прочны и разлагаются легко кислотами и UO^3 есть в то же время основание, но в этом отношении мы замечаем здесь то же уменьшение кислотного характера с возрастанием атомного веса, какое существует при переходе от хромовой и молибденовой кислот к вольфрамовой. В этом частном случае можно видеть только новое подтверждение того, что известная форма окисления представляет последовательное изменение химического характера от резких кислот

к основанию и обратно; так, например, в SiO^2 ясно видны кислотные свойства и не заметны основные; в TiO^2 уже гораздо яснее проявляются свойства основные, а в ZrO^2 уже мало заметны кислотные свойства и окись циркония в самом деле с трудом разлагает угленатровую соль при сплавлении с нею; вода совершенно отнимает натр из этого сплава, а с кислотами ZrO^2 образует уже прочные соли. Точно так же последовательно, идя в ряду окислов P^2O^3 , As^2O^3 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 , мы переходим по мере возрастания атомного веса элемента от кислотных окислов к основным. Относительное или процентное содержание кислорода в окисле уменьшается и он приобретает, вместо кислотного основной характер, а потому основные свойства окиси урана при той формуле, которая, по моему мнению, принадлежит этому веществу, UO^3 не должны служить препятствием для предлагаемого изменения в атомном весе урана. Но, конечно полная уверенность в справедливости этого предположения относительно урана может быть получена только тогда, когда теплоспособность этого металла, или изоморфизм его соединений или плотность паров одного из них будут установлены с достоверностью, чего я предлагаю со временем достичь. Первые опыты, сделанные в прошлом году г. Бауером в нашей лаборатории и направленные на получение сплавленного металлического урана, были безуспешны. Уран в том порошкообразном виде, в каком его получил и описал первоначально Пелиго, получается весьма легко; но впоследствии Валансьен и Пелиго показали, что уран может быть сплавлен в однородный металл и образец такого металла я сам видел на парижской выставке в 1867 году у господина Менье. Попытки получения такого сплавленного урана, произведенные г. Бауером несколько раз и согласно тому описанию, которое дают Валансьен и Пелиго, были безуспешны. Уран не сплавлялся, а с порошкообразным ураном я не решился еще делать определений теплоспособности, потому что такой порошкообразный металл не представляет ручательства чистоты *. Из группы церитовых метал-

* В письме к г. Менье я обращался с просьбой выслать, если возможно, некоторое количество сплавленного металла и, к сожалению, получил в ответ,

лов лучше других определен *торий*. Окиси этого, очень редкого элемента придают формулу магнезии ThO , причем пай тория = 116. Но так как Хидениус и Делафонтен (1863) получили для тория ряд двойных фтористых солей, таких же, как и для циркония, и так как хлористый торий летуч, как и хлористый цирконий, хотя и труднее его, и так как между торием и цирконием существует несомненное сходство химического характера, то формулу окиси тория должно изменить сообразно с тем изменением, которому подвергается формула окиси циркония. Эта последняя, как известно, должна быть приведена в соответствие с формулою кремнезема, потому что цирконий, как и кремний и титан, образует ряд изоморфных фтористощелочных солей, [28] исследованных столь тщательно Мариньяком, а потому пай тория должен быть увеличен вдвое $\text{Th} = 232$, и тогда формула окиси тория будет ThO^2 . При этом пай тория и при этой формуле его окиси торий становится в системе элементов отлично в ряд титана и циркония. При этом изменении торий и уран делаются элементами с самым высоким атомным весом между всеми, поныне известными.

Затем следуют церитовые металлы: церий, лантан и дидим и гадолиниты: иттрий и эрбий, а может быть и тэрбий. Из этих пяти или шести металлов только один хорошо и подробно исследован, а именно церий, не только в свободном состоянии, но также и в разнообразных солях и степенях соединения. Всем обыкновенным основным окислам этих металлов придают формулу магнезии RO , хотя на это и нет особых доказательств. Случаи изоморфизма с положительностью ни разу не были исследованы. Так как при этой формуле основных окисей и при соответственных атомных весах * этих металлов нет возможности поместить их в системе, не разрушая ее стройности, то можно думать, что по крайней мере для некоторых из них необходимо произвести изменение в формуле окисей. Это касается особенно

что весь бывший в его распоряжении металл был уже к началу 1870 г. роздан разным лицам.

* $\text{Ce} = 92$ (Герман, Бунзен, Раммельсберг и другие), $\text{La} = 93,6$ (Герман, Бунзен, Мариньяк, Раммельсберг, Чуднович), $\text{Di} = 95,8$ (Мариньяк и другие), $\text{Yt} = 61,7$ (Бунзен, 75 Делафонтен), $\text{Er} = 112,6$ (Бунзен)

церия, для которого точность в определении величины эквивалента уже достаточно велика, тогда как для лантана, дидаимия, иттрия и эрбия и по сих пор есть еще сомнение не только в точности величины их эквивалента, но даже и в некоторых свойствах тех окисей, которые они образуют. В особенности важно было бы убедиться в том, не окисляются ли и не подвергаются ли раскислению обыкновенные, основные окислы, образованные этими металлами. Пока не восполнятся недостающие сведения, относящиеся до этих металлов, нет возможности придать их окисям надлежащей формулы и дать им место в системе элементов. Относительно же *церия* сведения уже весьма выработаны и потому-то я предложил на основании совокупности сведений, относящихся до этого металла, изменение в формуле окислов *церия*, о чем более подробную статью и пред[29]ставил недавно в здешнюю Академию Наук. Предложенное мною изменение состоит в том, что закиси *церия* CeO должно придать формулу глинозема Ce^2O^3 , тем более, что высшая степень окисления *церия*, при нынешнем его пае, представляет формулу промежуточных окисей Ce^3O^4 , а между тем она способна, как простые окиси, давать солеобразные тела. При том изменении, которое предложено мною для *церия*, эта окись получает простую формулу CeO^2 . При этом атомный вес *церия* из 92 изменяется в $\text{Ce}=138$ и тогда *церий* хорошо становится в систему элементов. Такое изменение оказалось довольно хорошо согласующимся с определенною мною теплостью металлического *церия*, полученного с завода Шухардта в Герлице. Относительно подробности тех следствий, которые вытекают из такого изменения в атомном весе *церия*, ссылаюсь на статью, представленную в Академию и печатаемую в ее бюллетенях.

Затем остается еще один элемент, не подходящий под систему, прежде мною предложенную, а именно — *индий*. На основании краткого извлечения из моей статьи, помещенного редакцией журнала «Zeitschrift für Chemie» 1869 года, Лотар Мейер (Ann. d. Chemie u. Pharm., VII Supplementband, 1870, p. 354) уже предложил изменить атомный вес *индия*, придавши его окиси формулу глинозема, и упоминает об том, что тогда удельный объем *индия*, как и его атом-

ный вес, делается средним между удельным объемом кадмия и олова. Независимо от него, я сделал то же самое предположение и только что приступил к определению теплоемкости этого металла для проверки такого представления, как получил сведение о статье Бунзена, явившейся в сентябрьской книжке анналов Поггендорфа за 1870 г. В этой статье Бунзен предложил новый и весьма изящный способ калориметрических определений посредством измененного им ледяного калориметра, и для испытания применимости этого прибора он определил теплоемкость некоторых металлов, между прочим рутения и индия, которых теплоемкость до тех пор была неизвестна. Число, полученное им, а также и то, которое найдено мною, показывает, что атомный вес индия должен быть изменен, согласно чему формула окиси индия превращается в In^2O^3 , причем пай индия из 75,6 превращается в $\text{In}=113$. Это подтверждение теоретического заключения, основанного чисто на допущении той периодической зависимости свойств от атомного веса элементов, которая была положена мною, в основание системы элементов, утверждает меня еще более в уверенности относительно справедливости начала периодичности. Полагаю даже, что закон периодичности (т. е. периодической зависимости в изменении свойств элементов от их атомного веса) дает нам новый способ определения величины атомного веса элементов, потому что вот уже на двух примерах, а именно над индием и церием, оправдались те предположения, которые выведены были на основании закона периодичности. Это приобретение кажется мне тем более существенным, что до сих пор средствами или критериями для суждения о величине атомного веса элементов были только способы чисто физические, а именно: определение плотности паров, теплоемкости и изоморфизма, а та периодическая зависимость, которая лежит в основе предлагаемой мною системы, основывается исключительно на чисто химических данных, т. е. на определении величины эквивалента и на указаниях, доставляемых изучением химического характера как самого элемента, так и его соединений.

Когда таким образом (определением места Ur , Th , Ce , In) устранилось важнейшее препятствие для применения начала перио-

личности ко всей совокупности элементов, я счел полезным попытаться вновь переработать предложенную мною систему элементов, и предлагаемая таблица выражает результаты этой попытки в том виде, в каком теперь представляется дело. Осмеливаюсь назвать предлагаемую ныне систему — *естественною системою элементов*, потому что сравнения, уже деланные мною относительно множества более или менее точно наблюдаемых признаков не только элементов, но и разнообразных их соединений, показали мне, что ни в одном случае не встречается ни одного существенного препятствия для применения этой системы к изучению свойств элементов и их соединений, а напротив того, многие свойства элементов и их соединений при этой системе получают ясную, а иногда и неожиданную простоту и последовательность. Следующее затем изложение основных свойств предлагаемой системы я считаю, так сказать, программой для дальнейших, более подробных исследований, касающихся этого предмета, и думаю, что будет возможно распространить и применить эту систему и к изучению многих новых, еще мало наблюдаемых отношений элементов.

[32] Прежде всего в основании системы лежит распределение элементов *по величине их атомного веса*. Начиная от водорода и кончая ураном, мы располагаем все элементы в арифметическом порядке по величине их атомных весов; при этом тотчас замечается *периодичность* и притом двоякого рода: начиная от лития до натрия, калия и т. д. чрез 7 элементов повторяется та же последовательность в общем химическом характере, а именно, сперва идут металлы все высшей и высшей атомности, а потом металлоиды или по крайней мере металлы, способные образовать кислоты все меньшей и меньшей атомности. На основании этого составляется для элементов *семь групп* или семь семейств, которые обозначены в таблице римскими цифрами. Но кроме этой периодичности, на которую я обратил внимание и в первой своей статье и которую особенно развил в статье, помещенной в декабрьской книжке «Русского Химического Журнала» за прошлый год, существует еще периодичность другого рода: после каждых двух таких периодов или строк встречается ряд элементов, которые отнесены к VIII-ой

[31]	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII. Переход к группе I
Типичные элементы	H = 1	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
{ Первый период	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
{ Второй период	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 50 ³	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
{ Третий период	Rb = 85	Sr = 87	(? Yt = 88?)	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 104, Ag = 108
	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128?	J = 127	
{ Четвертый период	Cs = 133	Ba = 137	— = 137	Ce = 138?	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	
{ Пятый период	(Au = 197)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Ta = 182	W = 184	—	Os = 199?, Ir = 198? Pt = 197?, Au = 197
	—	—	—	Th = 232	Bi = 208	—	—	
Высшая соля- ная окись	R ₂ O	R ₂ O ₂ или RO	R ₂ O ³	R ₂ O ⁴ или RO ²	R ₂ O ⁵	R ₂ O ⁶ или RO ³	R ₂ O ⁷	R ₂ O ⁸ или RO ₄
Высшее водо- родное соеди- нение			(RH ⁵ ?)	RH ⁴	RH ³	RH ²	RH	—

группе. В периоде, начинающемся с натрия, нет VIII-ой группы, но в периоде, начинающемся с калия, есть; точно так же в следующей строке нет группы, соответствующей железу, а в строке, соответствующей рублидю, есть такая группа; точно так и во всех строках, обозначенных четными арабскими цифрами в предлагаемой таблице, есть VIII-ая группа, а в рядах, обозначенных нечетными цифрами, нет членов в этой VIII-ой группе. Таким образом, одна четная и одна нечетная строка вместе с одним рядом элементов, помещенных в VIII-ой группе, образуют один *большой период*, повторяющийся по крайней мере 3 раза в известных ныне элементах. Если в периоде первого рода существует только семь членов, то в периоде второго рода должно считать по крайней мере 17 членов, потому что в VIII-ой группе находится по крайней мере 4 члена, но из них последний член (а именно Cu, Ag, Au) составляет переход к следующей строке и может быть помещен в первой группе следующей строки, как это и обозначено для меди, серебра и золота в предлагаемой таблице. При этом должно обратить внимание на то, что члены этой VIII-ой группы, а именно — металлы, сходные с железом Fe, Co, Ni, а также легкие платиновые металлы Ru, Rh, Pd и тяжелые платиновые металлы Os, Ir, Pt, все эти металлы представляют множество общих свойств. Это видно даже в том, что они одни только пропускают водород через свои поры; как видно из замечательных исследований Девиля, Грема и Рауля, они обладают в высшей мере способностью образовывать аммоникальные соединения особого характера, столь характерные для кобальта, и им свойственно также образовывать двойные синеродистые соединения и кислоты, столь характерные опять-таки для платины и для железа; им принадлежат близкие и притом малые объемы атомов, а именно: для элементов железной группы около 7,1, для легких платиновых элементов 9,1, а для тяжелых платиновых элементов около 9,4; наконец, их атомные веса находятся приблизительно в простом между собою отношении, что давно уже замечено Клаусом между легкими и тяжелыми платиновыми металлами. Атомные же веса железа, никкеля и кобальта находятся в таком же почти отношении к атомным весам палладия и его

аналогов, как эти последние относятся к платине и ее аналогам. Эта *естественность VIII-ой группы* и отсутствие ее в нечетных рядах элементов заставляют утверждать, что кроме семерного периода существует еще и период, состоящий из двух рядов элементов и содержащий около 17-ти членов *. Вследствие того, два соседних ряда элементов, расположенных в четных и нечетных строках, должны представлять между собою некоторое характерное различие, и это заключение действительно подтверждается разительным образом во всей совокупности *свойств элементов, принадлежащих к четным и нечетным строкам или рядам*. Элементы четных рядов образуют наиболее энергические основания и притом основная способность для них возрастает в данной группе по мере увеличения величины атомного веса. Известно, что цезий более электроположителен и образует основание более энергическое, чем рубидий и калий, как показал это Бунзен в своих исследо[34]ваниях этого металла; относительно бария, стронция и кальция это известно каждому по давнему знакомству с соединениями этих элементов. То же повторяется и в такой же мере при переходе в IV-ой группе от тория к церию, цирконию и титану, как видно по таблице, а также при переходе от урана к вольфраму, молибдену и хрому, о чем было уже говорено выше. Эти *металлы четных рядов* характеризуются еще и тем, что для них не известно ни *одного металлоорганического соединения*, а также ни *одного водородистого соединения*, тогда как металлоорганические соединения известны почти для всех элементов, расположенных в нечетных рядах. В первом ряду известны подобные соединения и для магния, и для алюминия, и для кремния, фосфора, серы и хлора, тогда как для элементов 2-го ряда ни для одного не получены еще металлооргани-

* Существование этого-то периода и заставило меня в моей первой статье придать предложенной мною системе тот вид, под которым она наиболее известна, о чем я подробнее и говорю в «Русском Химическом Журнале» 1869 года, стр. 69—73. ☉ То, что тогда составляло для меня некоторое затруднение, то ныне и служит главною причиною общности системы. Вероятно, что существует еще и больший период, состоящий из 4-х рядов; от того сходство Mo—W, Nb—Ta, Sb—Bi, Sn—Pb, Pd—Pt и пр. особенно велико.

ческие соединения. Попытки Кагура и Буктона получить титановоэтиловые соединения были, как известно, вполне безуспешны; хотя хлористый кремний и хлористый титан и по своей формуле, и по отношению к воде, равно как по множеству других свойств столь сходны между собою, в отношении к цинк-этилу они резко различаются, а именно, хлористый кремний легко даст с ним кремнеэтил, тогда как хлористый титан не вступает в такое с ним двойное разложение *. Это различие простирается до самых последних членов, а именно, в 9-м ряде и ртуть, и свинец, и висмут переведены в металлоорганические соединения. Для таллия по крайней мере известно эфирное соединение, отвечающее низшей степени окисления, и можно думать, что ни уран, ни тантал, ни вольфрам, так же как ни церий, ни цирконий, ни молибден, не дадут металлоорганических соединений, подобно тому, как это не происходит с титаном. Напротив того индий и таллий, относясь к нечетным рядам, конечно, дадут металлоорганические соединения: In Et^3 , Tl Et^3 , изучение которых было бы интересно для разрешения сомнений в формуле алюминий-этила. Такое, на первый раз кажущееся странным, различие [35] элементов четных и нечетных рядов основывается, однако, при рассмотрении системы, предложенной в прилагаемой таблице, на следующем простом соображении: элементы не четных рядов относительно ближайших элементов той же группы, но принадлежащих к четным рядам, оказываются *более кислотными*, если можно так выразиться, а именно, натрий и магний образуют основания менее энергические, чем калий и кальций; серебро и кадмий дают основания и подавно еще менее энергические, чем цезий и барий. В элементах нечетных рядов основные способности различаются гораздо менее при возрастании атомного веса, чем в элементах четных рядов. Окись ртути, правда, вытесняет окись магния из растворов, окись таллия, конечно, образует основа-

* Конечно тогда происходит восстановление, TiCl^4 раскисляется. Я предполагаю для полного убеждения повторить эти опыты, а также и попытки получения титанового эфира, предполагая действовать TiCl^4 на этилат натрия. Полезно также произвести наиболее критический опыт: сравнить действие калия на цинк-этил с известным действием на него натрия

ние, более энергическое, чем окись индия и алюминия, но все же это различие в основных свойствах не столь резко, как между барием и кальцием и цезием и калием. Это особенно справедливо для элементов последних групп из нечетных рядов. Кислоты, образованные фосфором, мышьяком и сурьмой, а также серою, селеном и теллуrom, весьма сходны между собою при одинаковости состава; только *прочность высших степеней* окисления с возрастанием атомного веса здесь, как и во всех других рядах, уменьшается, а кислотный характер изменяется весьма мало. Перекись свинца PbO^2 разлагается несравненно легче, чем SnO^2 , и образует кислоту, явственно более слабую, чем оловянная кислота, совершенно точно так, как Tl^2O^3 относится к окиси индия; поэтому для индия и должно ожидать хотя малопрочного, легко окисляющегося, но все-таки могущего существовать, основного окисла состава такого же, как и низшая степень окисления таллия, а именно — In^2O . Для алюминия эта степень окисления может быть даже вовсе и не существует, хотя он и помещается в той же группе, к которой относятся два предыдущих элемента. Окись ртути раскисляется гораздо легче, чем стоящие в нечетных рядах в той же группе окиси кадмия, цинка и магния. Совершенно те же отношения свойств представляют и теллуровая, селеновая и серная кислоты: первые способны раскисляться, выделяют хлор из хлористого водорода весьма легко, тогда как серная кислота раскисляется с гораздо большим трудом. Точно так, как SO^2 восстанавливает окисленные соединения селена и теллура, так низшая степень окисления олова Sn^2O восстанавливает перекись свинца. По той же причине висмутовая, сурьмяная и мышьяковая кислоты действуют окислительно, что не свойственно фосфорной кислоте, и кислотные свойства висмутовой кислоты, конечно, менее обозначены, чем такие же свойства у мышьяковой или фосфорной кислот. Это видно из того, что Bi^2O^3 есть основание, хотя и не энергическое, тогда как P^2O^3 основными свойствами, сколько то известно, не обладает. В элементах четных рядов способность раскисляться, по-видимому, гораздо меньше развита, даже для высших членов данной группы, чем для элементов нечетных рядов, и кажется, что в этом отношении здесь замечается

обратный порядок, т. е. элементы с высоким атомным весом образуют высшие степени окисления более прочные, чем те, которые образуются элементами, стоящими в той же группе, но имеющими меньший атомный вес; так, UO^3 раскисляется затруднительнее, чем WO^3 , а MoO^3 раскисляется еще легче $\odot$; легче же всех подвергается раскислению CrO^3 . Так точно ниобиевая и ванадиевая кислоты раскисляются легче, чем танталовая, а церий и титан (вероятно, также и цирконий) раскисляются из своих окислов RO^2 легче *, чем торий ThO^2 . Но восстановление низших степеней окисления до металла, по-видимому, и здесь подчиняется тому же свойству, какое замечается и во всех элементах, а именно, более тяжелые элементы легче раскисляются до металла, чем соответствующие им более легкие элементы. Это видно в особенности из ряда Th, Ce, Zr, Ti, потому что в этом ряду торий давно уж известен в отдельности и, по-видимому, легко получается в свободном состоянии, тогда как титан и поныне еще мало известен в свободном состоянии. Поэтому-то есть больше надежды получить металлический тантал, чем ниобий или ванадий. Хром, как известно, очень трудно получается в свободном состоянии, тогда как молибден и вольфрам весьма легко получают в этом виде. В самой же резкой форме это заметно в VIII-ой группе.

[37] Сверх этих, если можно так назвать, качественных отношений элементов и их соединений, естественность группировки определяется и многими, точно выраженными, количественными отношениями. Так, все элементы I-ой группы, как из четных, так и из нечетных рядов, образуют *высшую степень окисления состава* R^2O ; хлористые соединения их RCl ; водородистых соединений не дают. Элементы II-ой группы образуют окислы состава RO , а хлористые соединения — RCl^2 ; элементы III-ей группы образуют окислы состава R^2O^3 , а высшие хлористые их соединения имеют состав RCl^3 ; этот последний состав отвечает вполне частичной формуле хлористого бора RCl^3 .

* Можно думать, что над некоторыми из церитовых металлов повторится то же, что было с пелоповой кислотой, $\odot$ т. е. что они окажутся низшими прочными степенями окисления других элементов той же группы. Вообще опыты восстановления и окисления церитов заслуживают подробного ознакомления.

Хлористый алюминий, как известно из определений Девиля, имеет частичный состав Al^2Cl^6 . Это, по-видимому, нарушает стройность тех отношений, которые здесь высказываются, но в действительности здесь нет никакого отступления от периодичности, выражаемой предлагаемой системой, потому что этот частичный состав хлористого алюминия есть не что иное, как полимерная форма хлористого соединения RCl^3 . По частичному составу хлористого алюминия думают заключать, что алюминий есть элемент четырехатомный, как углерод, и полагают, что хлористый алюминий составлен, как C^2Cl^6 , т. е. представляет гомологическую форму не существующего соединения AlCl^4 ; но если можно предположить эту последнюю форму, то отчего же не предположить и формы AlCl^3 ? Нам кажется последнее предположение еще более вероятным, чем то первое, которое считает алюминий четырехатомным, и вот именно на каких основаниях: сравнивая летучий, борный ангидрид с нелетучим и неплавким глиноземом и в особенности сравнивая газообразный ангидрид CO^2 с нелетучим SiO^2 , можно ясно видеть, что в элементах I-го ряда, сравнительно с тем рядом, который назван типическим, существует, даже при полном равенстве состава соединений, гораздо более развитая способность к полимерным соединениям, потому что соединения углерода при равном составе с соединениями кремния, как это видно из исследования Фриделя и Ладенбурга, имеют близкую температуру кипения и близкие частичные объемы, следовательно и SiO^2 должно было бы представлять объем и температуру кипения, близкую к тем, которые свойственны CO^2 ; так как этого нет, то нельзя себе объяснить подобного различия чем-либо иным, как существованием в SiO^2 способности к полимерии, не существующей в CO^2 . Частичная формула кремнезема вероятно весьма велика, чему доказательство мы видим в том, что кремнезем легко становится в своем гидрате коллоидным телом, а коллоидами являются вещества только с высоким весом и большим частичным объемом. Доказательством полимерии служит также и то обстоятельство, что кремнезем образует разнообразные степени соединения, т. е. различные, так называемые поликремневые кислоты, что не свойственно в такой мере угольной кислоте. Подоб-

ное же отношение встречается при сравнении легко летучей азотной кислоты HNO^3 с труднолетучею метафосфорною кислотою HPO^3 ; для последней исследования Розе и Флейтмана заставляют допустить несколько полимерных форм и, вероятно, согласно предположению Лорана, существует и несколько полимерных форм кремнезема, а что такое предположение в действительности близко к делу, тому подтверждением, по моему мнению, служит еще один факт, который мало замечен, насколько то мне известно, а наблюден уже давно Мичерлихом. Плотность паров мышьяковистого ангидрида заставляет придать ему частичный состав As^4O^6 , а не тот обыкновенный, каким его изображают, придавая формулу As^2O^3 . Способность к полимеризации, развитая столь резко в нетипических элементах, определяет, конечно, и способность многих их соединений вступать в дальнейшие присоединения, хотя бы вещество находилось в так называемой предельной форме соединения. Известно, что SiCl^4 , так же, как и PCl^5 , TiCl^4 и т. п., вступают во многие, разнообразные соединения друг с другом и с различными хлористыми соединениями. Хлористый алюминий обладает этою способностью в значительной мере; он соединен не только с PCl^5 , POCl^3 , NaCl , но и со многими другими хлористыми соединениями, и мне кажется наиболее просто представлять при этом дело в следующем виде: AlCl^3 способен соединяться с различными хлорангидридами, например с POCl^3 , и в такой же мере, на основании тех же сил соединяется и сам с собою, т. е. полимеризует, образуя $\left. \begin{matrix} \text{AlCl}^3 \\ \text{AlCl}^3 \end{matrix} \right\}$, т. е. Al^2Cl^6 , подобное $\left. \begin{matrix} \text{POCl}^3 \\ \text{AlCl}^3 \end{matrix} \right\}$. В этом отношении особенно поучителен тот факт, который в недавнее время наблюдал г. Густавсон, но еще не публиковал. Он нашел, что хлористый бор с больш[39]шею энергиею соединяется с хлорокисью фосфора, образуя $\text{BCl}^3\text{POCl}^3$, т. е. дает соединение такого же типа, как и хлористый алюминий. Другой род доказательства справедливости того предположения, что алюминий образует соединения типа AlX^3 , а не только Al^2X^6 , состоит в том, что, изображая соединения алюминия в виде формул типа Al^2X^6 , мы замечаем всегда, что количество присоединяющейся воды есть величина

четная, а потому все формулы водных соединений этого типа будут $Al^2X^6 2nH^2O$, делимы на 2 и тогда представятся в виде $AlX^3 nH^2O$. То же относится и ко всем обыкновеннейшим соединениям алюминия как основания; например формула квасцов может быть представлена как $KAlS^2O^8 12H^2O$, а полевого шпата — $KAlSi^3O^8$ и т. п. На основании этих соображений естественность сопоставления алюминия и бора в одну группу подтверждается, а не отрицается существованием Al^2Cl^6 *.

Элементы следующей затем IV-ой группы образуют не только высшие степени окисления общего вида RO^2 , но также и хлористые соединения состава RCl^4 и водородистые соединения RH^4 . Что касается до последних, то они получены в этой группе только для углерода и кремния, и если есть вероятность получения водородистых соединений, то в гораздо большей мере для олова и свинца, чем для титана, циркония, церия и тому подобных, судя по причинам, изложенным выше, так как первые элементы этой группы относятся к нечетным, а вторые — к четным рядам. Относительно этого ряда весьма важно заметить то, что *для него одного и ни для каких других рядов* не повторяется такая одинаковость атомного состава, как кислородных соединений RO^2 , так и хлористых RCl^4 и, что всего важнее, водородистых RH^4 . Для всех других групп существует различие в способности элементов к соединению с водородом и кислородом, а элементы этой группы оказываются четырехатомными, как по отношению к кислороду, так и в отношении к хлору и водороду, этилу и тому подобным. Это весьма важно для объяснения той применяемости учения *об атомности элементов* к рассмотрению углеродистых соединений, которая [40] и составляет главную опору этого учения. Сера соединяется с H^2 и с O^3 , а потому ее рассматривают как двуатомную и как шестиатомную. Углерод, как и кремний, оказывается и по водороду, и по кислороду одинаково четырехатомным, а потому и можно было представить себе, что атом элемента обладает некоторым по-

* Можно думать, что плотность пара хлористого алюминия при некоторой возвышенной температуре будет соответствовать $AlCl^3$.

стоянным числом средств, которыми он способен удерживать атомы других элементов. Но это не применимо ни к какой другой группе элементов, кроме IV-ой. Элементы первых групп вовсе не способны давать водородистых соединений, элементы последних групп представляют высшие формы кислородных соединений, чем водородных (см. таблицу), и притом способность соединения с водородом и кислородом изменяется совершенно правильно, так что при возрастании способности соединяться с кислородом уменьшается способность к соединению с водородом. Может ли быть поэтому речь об атомности элементов, как о присущем им свойстве удерживать определенное число атомов других элементов, когда эта способность правильно меняется в отношении к разным элементам при переходе от элементов одной группы к другой? Ревностные последователи учения об атомности элементов, конечно, ссылаются в применении этого учения к рассмотрению неорганических соединений на тот факт, что количество кислорода не подлежит какой-либо строгой законности; кислород может присоединяться к веществу, не меняя, говорят они, строения, потому что кислород двуатомен и может присоединяться к каждой группировке, и потому, хотя хлор с водородом и образует насыщенное соединение HCl , тем не менее он может, говорят они, образовать HClO_4 потому только, что кислород двуатомен и, так сказать, втиснут между связанными хлором и водородом. Но если бы присоединение кислорода действительно не определялось основными свойствами тех элементов, с которыми он соединяется, а только способностью кислорода по его двуатомности входить во всякое соединение, то нельзя было бы заметить никакой стройности в образовании окисленных соединений элементов, а между тем, как видно из таблицы, выражающей естественную систему элементов, такая правильность в присоединении количества кислорода совершенно согласуется с правильностью в присоединении водорода, а потому нет никакого права отдавать предпочтение водородным соединениям [41] перед кислородными, и если по водороду хлор одноатомен, то по кислороду он семиатомен. Хотя углерод и можно считать четырехатомным во всех его соединениях, но элементам всех других групп нельзя припи-

сывать постоянной атомности, т. е. определенной способности удерживать только данное число атомов или эквивалентов других элементов. А если так, то серу должно представлять, употребляя обычное название, двуатомною по отношению к водороду и шестиатомною по отношению к кислороду, и потому в каждом данном частном случае должно разбирать, с чем связана сера: если с кислородом, то нужно приписывать ей шестиатомные свойства, с водородом — двуатомные. Собственно говоря, и такое изменение учения об атомности не достаточно для выражения всей совокупности добытых сведений, потому что в соединениях серы с углеродом нельзя считать серу ни дву-, ни шестиатомною и относительно каждого элемента придется тогда изучить и определить отдельно атомность каждого простого тела. Так и поступают некоторые в применении учения об атомности элементов к изложению совокупности химических сведений. Они не считают атомность элемента постоянною, а изменяют ее сообразно с степенями соединения. Так, например, иные признают, что сера бывает одно-, дву-, четырех- и шестиатомна, а кислород является в форме элемента одно- и двуатомного и т. п. Но в таком случае под названием атомности не подразумевается, конечно, никакого определенного понятия, отличающегося сколько-либо от простого понятия о законе кратных отношений. Если хлор счесть одно-, дву-, . . . семиатомным, то, конечно, нельзя уже будет видеть в атомности элементов какое-либо их постоянное свойство. Эти замечания сделаны мною ради того, чтобы содействовать приведению учения об атомности к тому состоянию, какое должно принять оно при знакомстве с соединениями других элементов, кроме углерода. Дальнейшая разработка идей этого рода должна оказать, по моему мнению, плодотворное влияние на развитие современных химических сведений, потому в наших мыслях, стесненных ограниченным представлением об атомности элементов, нередко слагаются совершенно искусственные представления об обыкновеннейших химических соединениях и чрез то закрываются глаза на те аналогии, которые, без предвзятых [42] идей, вносимых учением об атомности, становятся очевидными при современном состоянии сведений.

В V-ой группе находятся элементы, образующие с водородом RH^3 , с хлором — в пределе RCl^5 , а с кислородом — окислы R^2O^5 . Все элементы этой группы способны давать и низшие степени окисления типа RX^3 , соответствующего водородному соединению. В следующей затем VI-ой группе находятся элементы, образующие с водородом соединения типа RH^2 , а с кислородом RO^3 . Эти последние суть ангидриды более или менее энергических кислот, и для всех элементов этой группы известны разные степени соединения, в особенности типов RX^2 и RX^4 ; так, сера дает SCl^2 , селен, а в особенности теллур $TeCl^4$, а вольфрам даже и WCl^6 . В VII-ой группе находятся элементы, дающие с водородом соединения RH , а с кислородом — разные степени соединений, высшая форма которых есть R^2O^7 .

Во всех группах указанные свойства ясно развиты в *типических элементах*, обладающих наименьшим атомным весом, только для кислорода не известна форма, имеющая состав OO^3 , да для фтора нет R^2O^7 . Судя по исследованиям Сорэ, озон имеет состав O^3 , а не O^4 , но может быть, что озон в действительности и обладает этою последнею формулою. Кислород с хлором дает, как и сера, OCl^2 , и никакой высшей степени соединения с хлором не образует, т. е. не дает OCl^4 , как сера не дает SCl^4 . Что касается до фтора, то, судя по его сходству с кислородом и судя по тем опытам получения фтора, которые показывают выделение его вместе с кислородом, можно думать, что он вовсе не образует или образует весьма непрочные соединения с кислородом. Наконец, в элементах VIII-ой группы замечается характерная способность к образованию непрочных соединений с водородом. Эти соединения не походят на обычные водородные соединения, не летучи, легко разлагаемы и ни одно из таких соединений до сих пор не получено в форме вещества совершенно определенного состава. Вероятно, что в пределе водородные соединения этих элементов будут иметь состав RH (может быть R^2H), потому что такова последовательность в изменении состава водородистых соединений предшествующих групп. Это предположение можно подтвердить проще всего исследованием водородистой меди, а водоро[43]дистый палладий,

судя по исследованиям Грема, подходит к формуле, средней между PdH и Pd^2H (по опыту около 0,73% H, а по формуле Pd^2H следует около 0,5%). Можно ждать также подобных же соединений для золота и серебра, так как они соответствуют меди, судя по аналогиям, выставляемым системою. Это последнее сходство меди, серебра и золота проявляется уже в том, что все эти три элемента образуют, как низшую степень соединения, окисел R^2O и соответственное ему хлористое соединение RCl , в воде не растворимое, растворяющееся в соляной кислоте, аммиаке, серноватистонатриевой соли, синеродистом калие и т. п. Что касается до окислов металлов VIII-ой группы, то между ними известна одна и притом единственная форма высшей степени окисления, не встречающаяся ни в какой другой группе, а именно, так называемый осмовый и рутеновый ангидриды состава OsO^4 и RuO^4 ; для других же элементов высшей формой окисления служат типы RX^6 , а именно — для железа, родия и иридия, — или форма RX^4 — для платины, палладия и кобальта. Все же элементы этой группы способны образовать притом разные степени окисления.

Итак, при той последовательности в изменении свойств, какая замечается в членах одной группы с возрастанием атомного веса и сообразно различию четных и нечетных рядов, замечается, однако, много и общих свойств, принадлежащих всем элементам, отнесенным к одной из вышеуказанных восьми групп элементов, так что сходство каждого элемента выражается его местом в горизонтальных и вертикальных рядах. Эту двоякую сходственность элементов я предлагаю назвать их атоманалогиею. ☉ Так, цирконий представляет атоманалогию с Ti, Ce, Th, потому что находится с ними в одном вертикальном ряде и представляет много сходного, а также с Sr, (Yt?), Nb, Mo, потому что имеет близкий к ним пай и сходство в свойствах соединений. Природные спутники обыкновенно суть атоманалоги.

Естественность всей системы, построенной на началах периодичности и атомологии, выражается еще и в следующих отношениях: *Удельные объемы* ☉ (а также и другие физические свойства), как самих элементов, так и их окислов, хлористых, металлоорганических

соединений и солей, представляют [44] правильность в изменении, сообразную с распределением элементов по группам и рядам.

Так называемые *молекулярные соединения* $\odot$, а преимущественно соединения с кристаллизационною водою, аммиаком и другими солями, образуемые элементами, представляют также много правильных отношений, сообразных с распределением элементов по группам и по рядам.

Разности в величине атомных весов соседних элементов, представляют последовательную изменяемость, в которой можно проследить периодичность $\odot$; это дает возможность теоретически исправить атомные веса тех элементов, которые определены с малою точностью в настоящее время. Эти и некоторые другие выводы, основанные на предлагаемой здесь системе элементов, составят предмет других моих сообщений, а теперь я желаю, для дальнейшего уяснения дела, высказать некоторые заключения относительно *свойств, как химических, так и физических тех элементов*, которых недостает еще в системе и *которые еще не открыты*, но которых открытие весьма вероятно. Я думаю, что мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов, потому именно, что не имели никакой, строгой, для них системы, а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов. Составлявшиеся системы ограничивались одним приведением в некоторый порядок известных или открытых элементов. С указанием периодической и атомологической зависимости между весом атома и свойствами всех элементов, оказывается возможным не только указать на отсутствие некоторых из них, но даже определить и с большею уверенностью и положительностью свойства этих, еще ныне не известных элементов; можно указать их атомный вес, плотность в свободном состоянии или в форме окисления, кислотность или основность степеней окисления, способность к раскислению и образованию двойных солей, обозначить при этом свойства металлоорганических и хлористых соединений данного элемента, даже есть возможность описать и свойства некоторых соединений этих неизвестных элементов с гораздо большими еще подробностями. Решаюсь это сделать ради того,

чтобы хотя со временем, когда будет открыто одно из этих, предсказываемых мною тел, иметь воз[45]можность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании всего этого исследования.

В ряду наиболее обыкновенных элементов яснее всего поражает *недостаток* большого числа *аналогов бора и алюминия*, т. е. элементов, относящихся к III-ей группе, а именно, несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно, во 2-м ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40, и так как затем в этом ряду следует элемент из IV-ой группы, титан $Ti=50$, то атомный вес этого, недостающего элемента должен быть близок к 44 $\odot$. Так как этот элемент принадлежит к четному ряду, то он должен представлять более основные свойства, чем низшие элементы III-ей группы, т. е. чем бор и алюминий, т. е. его окись R^2O^3 должна быть основанием, более энергическим, чему доказательством служит уже и то, что и окись титана TiO^2 обладает свойствами весьма слабой кислоты и даже представляет уже многие признаки ясных оснований. Но основные свойства окиси этого металла должны быть еще слабы, подобно тому, как слабы основные свойства окиси титана; сравнительно же с глиноземом, эта окись должна представлять более резкий основной характер, а потому, вероятно, она не будет образовывать прочного, водою не разлагаемого, соединения со щелочами, а с кислотами будет образовывать постоянные соли; во всяком случае аммиак ее растворять, конечно, не будет, но, может быть, гидрат и будет растворим слабо в едком кали, хотя это последнее и представляется еще сомнительным, потому именно, что этот элемент относится к четному ряду и к группе элементов, окиси которых содержат небольшое количество кислорода. Элемент этот предлагаю предварительно назвать *экабором*, производя это название от того, что он

следует за бором, как первый элемент четных групп, а слог *эка* производится от санскритского слова, обозначающего *один*. $\odot \text{Eb} = 44$. Экабор в отдельности [46] должен представлять металл, имеющий объем атома около 15, потому что в ряду элементов 2-го ряда, как и во всех четных рядах, объем атома быстро уменьшается при переходе от первых групп к следующим. Действительно, объем калия близок к 50, кальция — к 25, а объем титана и ванадия к 9, хрома, молибдена и железа — к 7; при этом удельный вес этого металла должен быть близок к 3,0, так как вес его атома = 44. Этот металл будет не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду во всяком случае он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит, подобно тому, как это производят и многие, в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах. Хлористое соединение его EbCl^3 (может быть, Eb^2Cl^6) должно представлять вещество летучее, но солеобразное, так как отвечает основному окислу. Вода будет на него действовать подобно тому, как она действует и на хлористые соединения кальция и магния, т. е. хлористый экабор образует тело гигроскопическое и с водою могущее выделять хлороводород, но необладающее хлорангидридным характером. Так как объем хлористого кальция = 49, а хлористого титана = 109, то объем хлористого экабора должен быть близок к 78, а потому удельный вес его, вероятно, будет близок к 2,0. Окись экабора Eb^2O^3 должна быть веществом нелетучим, вероятно, и неплавким, в воде нерастворимым, — потому что даже и окись кальция в воде весьма мало растворима, — а в кислотах, однако, растворяющимся. Удельный объем ее должен быть близок к 39, потому что в этом ряду: окись калия имеет объем 35, объем $\text{CaO} = 18$, $\text{TiO}^2 = 20$, $\text{CrO}^3 = 36$, т. е. при содержании одного атома кислорода объемы сперва быстро уменьшаются, а потом слабо возрастают, а именно, следующим образом: для калия = 35, для кальция = 18, для титана = 10, для хрома = 12, а потому объем для окиси экабора при содержании одного атома кислорода должен быть близок

к 13, следовательно, формула Eb^2O^3 должна отвечать объему около 39, а потому окись экабора будет представлять в безводном состоянии удельный вес, близкий к 3,5. Будучи основанием довольно энергическим, эта окись должна пред[47]ставлять малую склонность к образованию квасцов, хотя, вероятно, она и даст квасцеобразное соединение, т. е. двойную соль с сернокалиевою солью.Metalлоорганических соединений экабор, конечно, не образует, точно так, как ни один из элементов четных рядов. Судя по известным ныне данным, для элементов, сопровождающих церий, ни один из них не подходит к тому месту, которое принадлежит экабору, так что этот металл наверное не из числа спутников церия, известных ныне. Этого нельзя сказать об остальных элементах III-ей группы четных рядов, потому что их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие не известные члены этой группы. В этой группе недостает из 3-го ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68. Этот элемент мы назовем *экаалюминием* $\text{El} = 68$, потому что он следует тотчас за алюминием в III-ей группе. В отличие от экабора, он должен обладать способностью давать металлоорганическое соединение и, занимая положение, среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы, конечно, он образует. Его водная окись будет растворяться в водном кали, соли его будут постояннее, чем соли алюминия; так и хлористый экаалюминий должен обладать большим постоянством, чем сам AlCl^3 . Объем его атома, судя по соображениям того же рода, какие приложены при определении свойства экабора, должен быть близок к 11,5, т. е. удельный вес его в металлическом состоянии будет близок к 6,0. Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия и очень вероятно, что этот металл будет обладать большею летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и талий, хотя он и будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явле-

ний, какие привели к открытию этих последних. Вероятно, и этот элемент не находится в числе спутников церия, хотя его пай и подходит к паям иттрия, но ни форма окисления, которая свойственна иттрию при этом атомном весе RO , ни резкие, основные свойства этой окиси не позволяют считать иттрий принад[48]лежащим к этому месту в системе элементов; но следующее затем место в этой же группе, место III—4, весьма вероятно принадлежит иттрию, так как этот элемент, следующий за стронцием и представляющий переход от него к цирконию, должен обладать в своей окиси R^2O^3 свойствами резкого во всех отношениях основания, каким и должно представлять, судя по описанию, иттровую землю. При этом пай этого элемента должен быть близок к 89, т. е. средний между паями стронция и циркония; атомный объем металла должен быть близок к 27, а следовательно, удельный вес металла близок к 3,3. Окись этого металла должна иметь объем больший, чем окись экабора, по той причине, что и окись стронция имеет больший объем, чем окись кальция и даже окись циркония, больший, чем окись титана, хотя разница в этом последнем случае уже невелика. Объем окиси этого металла, таким образом, должен быть близок к 45, а потому удельный вес окиси должен быть близок к 5,0. Судя по тем соображениям, которые развиты при описании экабора, и судя по тому, что и окиси стронция, и циркония представляют основания более энергические, чем окиси кальция и титана, должно думать, что окись металла III—4 (если это не иттрий, то его можно назвать двибором) формы R^2O^3 , должна быть основанием весьма энергическим, так как и окись циркония есть уже основание весьма явственное, хотя и включает еще больше кислорода, чем окись этого металла. Сравнивая с этими, несомненно принадлежащими этому металлу свойствами, те свойства, какие известны для иттрия, можно думать, что он помещается действительно в этом месте. По определению Бунзена, эквивалент иттрия по водороду = 30,8, а потому, придав окиси иттрия формулу R^2O^3 , должно придать иттрию атомный вес 92, который весьма близок к атомному весу элемента, долженствующего стоять на месте III—4. Подобным же образом можно вывести и свойства элемента, стоящего на месте III—6, дол-

женствующего иметь атомный вес около 137. Этот элемент должен образовать энергическую окись состава R^2O^3 , в свободном состоянии должен иметь объем, близкий к 30, следовательно, удельный вес, близкий к 4,5, а в состоянии окиси он должен обладать объемом около 52, а следовательно, удельным весом около 6,2. Эти свойства близки к тем, которые принадлежат лантану и дидиму.

[49] Эти последние имеют эквивалентный вес, близкий к 47, как показали исследования Германа, Мариньяка и других, следовательно, придавая их окислам формулу R^2O^3 , пай их будет близок к 140, а пай того элемента, который помещается на месте III—6, должен быть близок к 137, потому что этот элемент помещается между барием и церием. Это нахождение подле церия и это совпадение известных ныне свойств лантана и дидимия с свойствами ожидаемого металла позволяет думать, что один из названных металлов должен быть помещен на месте III—6, тем более, что Герман определил для окиси дидима и лантана (1861 г.) удельные веса, близкие к тем, которые вычисляются, а именно, для окиси лантана он дал 5,94, а для окиси дидимия 6,6. Но который из этих металлов принадлежит к указанному месту и принадлежит ли в действительности один из них — это могут показать только дальнейшие, более подробные исследования дидима и лантана в их соединениях *. Может быть также окись металла, стоящего на месте III—6, будет раскисляться, подобно тому, как раскисляется и окись церия CeO^2 , и окись талия Tl^2O^3 ; последнее не известно для лантана и дидима. Судя по тому, что высшая окись церия CeO^2 весьма легко раскисляется и дает обык-

* Вероятнее, что сюда относится именно дидим, потому что исследование его соединений показывает, что при формулах RO в его соли очень часто входят (как и в соединения других церитов и гадолинитов, только не лантана) три пая, например, осадок с K^2SO^4 имеет ($Di=96$) состав $Di^3K^2(SO^4)^4 \cdot 2H^2O$. Эта формула при паях $Di=144$ превратится в $DiK(SO^4)^2 \cdot H^2O$, т. е. в формулу квасцов. При этом положении дидимия, лантану, вероятно, принадлежит место IV—8, пай=180, окиси формула LaO^2 , осадок с сернокалиевой солью $LaK^4(SO^4)^4$, вероятно, такого же состава, как и для циркона и высшей окиси церия. Ербию, вероятнее всего, принадлежит место III—8=178, окись состава Er^2O^3 . Тогда все цериты и гадолиниты суть атоманалоги и относятся к четным рядам.

новенную степень соединения Ce^2O^3 , должно думать, что и металл, стоящий на месте III—6, будет раскисляться в основную окись состава RO , которая, однако, должна обладать способностью легко окисляться в R^2O^3 , и обе эти окиси, конечно, будут обладать для этого металла основными свойствами, как обладают этим свойством и обе окиси церия и талия.

Но, мне кажется, наиболее интересным из несомненно не[50]достающих металлов будет тот, который *принадлежит к IV группе* аналогов углерода, а именно к 3 ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его *экасилицием*. Экасилиций должен обладать атомным весом около $\text{Es}=72$, потому что за ним следует в этом ряду мышьяк. По свойствам своим, экасилиций должен обладать качествами, средними между кремнием и оловом, точно так, как и экаалюминий должен обладать свойствами, средними между алюминием и индием. Экасилиций (довольно легко восстанавливаемый из EsO^2 и K^2EsF^6) должен иметь объем около 13, потому что объем кремния=11, а объем олова=16. Того же самого результата достигаем, если пойдем в ряду 3 и перейдем от цинка, объем которого=9, к экаалюминию, экакремнию и мышьяку, объем которого=14, а потом перейдем к $\text{Se}=18$ и $\text{Br}=27$. В этом, как и в следующих нечетных рядах, объем последовательно увеличивается, начиная с меди до брома, следовательно, свободный экасилиций должен иметь удельный вес около=5,5. Остальные его свойства будут напоминать настолько свойства кремния и мышьяка, насколько свойства самого мышьяка напоминают свойства фосфора и селена, т. е. это будет во всяком случае плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться и окисляться, с трудом разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты, т. е. не выделяющий из них водорода, и образующий очень малопостоянные соли. Щелочи, конечно, будут оказывать на него действие, подобное тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. Окись экасилиция EsO^2 должна обладать удельным объемом, близким к 22, потому что этот объем свойствен и окиси кремния, и окиси олова и потому что такой же объем получается, соображая свойства других окисей элементов, относящихся к 3 ряду,

а потому удельный вес окиси этого металла должен быть близок к 4,7. Что касается до основных свойств этой окиси EsO^2 , то они должны быть весьма малы: в кремнеземе их почти не существует, а в окиси олова они также слабо развиты, а потому ближе всего в этой окиси должно ожидать свойств титановой кислоты. Она, конечно, образует студенистый гидрат, способный растворяться в щелочах и кислотах и выделяющийся, однако, из них весьма легко и многими способами, подобно тому, как это замечается для титановой кислоты. Однако же, по сравнению с этой последней, окись [51] экасилиция должна обладать более ясными кислотными свойствами и потому если экасилиций сопровождает титан в его соединениях, то должно думать, что при прочих равных условиях из кислого раствора экасилиций будет выделяться раньше титановой кислоты, а из щелочных — после титановой кислоты. Если он сопровождает окись циркония, то из кислых растворов он будет выделяться во всяком случае раньше, чем цирконий, а также, вероятно, и из щелочных. Этими немногими указаниями, относящимися до него, можно, кажется, руководствоваться при отыскании этого элемента в соединениях титана и циркония, в которых уже многие исследователи старались открыть новые элементы. Достаточно при этом припомнить не только недавний пример жаргония, но также и ильмений, донарий, вазий и др., которые открывали было в циркониевых и подобных им соединениях. Можно думать, что те опровержения, которые сделаны относительно существования этих элементов, заслуживают дальнейшей проверки, потому что экасилиций по своим свойствам должен обладать во многих отношениях свойствами, близкими к цирконию и титану, в особенности в виде RO^2 . Экасилиций, конечно, как и все металлы этой группы, будет давать с плавиковой кислотой кислоту, состава H^2EsF^6 , способную образовать соли, изоморфные с солями кремнефтористоводородной кислоты, но, вероятно, сам фтористый экасилиций не будет уже газообразным телом, как не газообразны фтористый цирконий и фтористое олово. Хлористый экасилиций EsCl^4 должен разлагаться водой, как разлагается хлористый кремний и хлористое олово, и в этом отношении будет представлять свойства,

промежуточные между двумя последними. Он будет, вероятно, жидок и будет иметь частичный объем около 113, потому что объем хлористого кремния = 112 (при 0° Pierre), а объем хлористого олова = 115 (при 0° Pierre), а потому удельный вес хлористого экасилиция будет около 1,9. Способность раскисляться в низшие формы окисления для экасилиция будет, конечно, мало развита, и в этом отношении, как и в других, он, вероятно, будет ближе всего подходить к титану. Температура кипения хлористого экасилиция должна быть близка к 90°. Он будет, конечно, образовывать металлоорганические соединения, как образуют их и кремний, и олово, и цинк, и мышьяк, атомологические с ними, и этим *будет отличаться* от Ti, Zr, в которых эта способность не[52] развита. EsEt⁴ будет кипеть при 160°, уд. вес 0,96. Для него можно очень ждать и водородистого соединения, хотя его свойства и должны быть резки, а именно, EsH⁴ должен разлагаться легко на водород и металл, потому что даже и водородистый мышьяк обладает уже этою способностью, так же как и водородистый кремний. Во всяком случае для него вероятнее существование водородистого соединения, чем для олова, однако и для олова еще можно ждать водородистого олова SnH⁴, как вещества газообразного, однако чрезвычайно мало прочного. Судя по этим указаниям, мне кажется наиболее вероятным найти экасилиций в соединениях титана и циркония, хотя обработка минералов, содержащих эти элементы, представляет, по нерезкости окисленных форм титана и циркония, много важных, практических затруднений. Из этих соединений всего вероятнее, мне кажется, искать экасилиций в перовските, т. е. титановоизвестковой соли, являющейся иногда в природе. Думаю так потому, что титановая окись обладает весьма слабыми кислотными свойствами, а с известью, однако, она образует хорошо кристаллизующиеся, кубические перовскиты, что происходит, может быть, отчасти от того, что часть титановой окиси заменена здесь окисью экасилиция. Может быть даже, что большинство обыкновенных титановых соединений, особенно извлекаемых из TiFeO³, эшинитов и т. п., содержат кроме титана подмесь какого-либо сходного элемента с высшим паем, потому что сравнивая

пай титана с паями соседних с ним элементов, можно видеть, что он сравнительно высок. Переход от кальция $\text{Ca}=40$ к $\text{Ti}=50$ очень быстр, а от $\text{Ti}=50$ к $\text{V}=51$ очень мал и если бы титан обладал в действительности атомным весом около 48, то отношение его атомного веса к весам других, соседних с ним элементов, было бы более правильным. Может быть, впрочем, что определение атомного веса титана не верно еще и потому, что титановые соединения нельзя с уверенностью получить в совершенно чистом виде по нерезкости свойства титановой кислоты. Только и есть две формы, в которых титан отделяется особенно хорошо от подмесей, а именно — летучий хлористый титан, но в форме летучих соединений, конечно, еще ни разу не удалось получить какое-либо вещество в совершенно чистом виде; другая форма есть TiK^2F^6 , но такие формы даст и экасилиций. Более [53] точные опыты в определении атомного веса титана во всяком случае были бы не лишены большого интереса *.

Приведенные выше указания на свойства ожидаемых элементов, конечно, никому не покажутся лишенными твердых оснований, и было бы немаловажным приобретением для теоретической стороны предмета, если бы хотя один из ожидаемых элементов был с положительностью открыт и свойства его оказались бы такими, какими можно представить их себе при сравнениях, основанных на естественной системе, в которую должно расположить элементы по величине их атомного веса. Но кроме этих, несомненно возможных и, вероятно, еще только не открытых, элементов, есть целый ряд других, самое существование которых до некоторой степени подвержено еще сомнению, потому что нам вовсе не известна природа тех сил, которые производят так называемую элементарную форму материи. Судить об элементах, стоящих внутри системы в тех пределах, для которых известны уже многие элементы, мы имеем полное право; но нельзя того же сказать об элементах, долженствующих помещаться в крайних частях системы. Может быть некоторые равнове-

* Ильмений Германа может быть есть экасилиций, ☉ о чем я предполагаю сообщить впоследствии. ☉

сия, т. е. некоторые атомологи, просто невозможны, точно так, как и некоторые члены гомологических рядов, при всех условиях, потребных для их образования, не получаются, а переходят в другие, более постоянные полимерные и иные формы. Таков, например, метилен. Точно так же, может быть, невозможны элементы с низшим атомным весом от 1 до 7, т. е. заключающиеся между водородом и литием, и элементы из VIII группы с атомным весом около 20, т. е. помещающиеся между фтором и натрием, как элементы железной группы помещаются между марганцем и медью. Обращу еще при этом внимание на тот разительный факт, что в системе элементов ныне недостает как раз 17 элементов (т. е. целого двурядного периода), имеющих атомный вес от 138 до 182. Это явление едва ли случайно, потому что как между элементами с меньшим атомным весом, так и между элементами с большим атомным весом нам известны уже весьма [54] многие члены. В это пространство, однако, может быть, будут помещены хотя некоторые церитовые металлы, потому что придав обыкновенной их окиси состав R^2O^3 , или RO^2 , мы получим для их атома вес от 140 до 180, если известные ныне определения их эквивалентов достаточно точны. Из элементов с малым атомным весом можно ждать элемента, более аналогического с марганцем, чем рутений, и принадлежащего к платиновой группе, имеющего меньший атомный вес, чем рутений, а именно — около 100, и относящегося к VII группе, способного давать соль KRO^4 , сходную с марганцовокалиевою солью. Может быть также существуют элементы и аналогические с натрием из I группы и обладающие атомными весами, близкими к меди и серебру, хотя эти последние металлы и способны образовать, как натрий, соединения RHO , RCl и т. п., а потому, может быть, и составляют переход от элементов VIII группы к элементам II группы. Между тяжелыми металлами, т. е. имеющими большой атомный вес, можно ожидать элемента, аналогического с теллуrom и имеющего атомный вес больший, чем висмут[©]. Он должен обладать вполне металлическими свойствами, способностью давать кислоту состава и свойств серной кислоты, но действующую еще более окислительно, чем теллуровая кислота. Окись этого элемента RO^2 , стоящего на

месте VI—9, должна уже, конечно, быть основанием, довольно энергическим, подобным окиси висмута, так что для окисла состава RO^2 здесь уже нельзя ожидать кислотных свойств, какие замечаются еще в теллуристой кислоте. Этот элемент должен, конечно, образовать и металлоорганические соединения; водородистые соединения для него, вероятно, не будут существовать, потому что, по мере повышения атомного веса и при увеличении основного, металлического характера, уменьшается способность соединения с водородом, как это мы замечаем при переходе от хлора к бром и иоду. Затем в десятом ряду можно ждать еще основных элементов, принадлежащих к I, II и III группам. Они должны обладать атомным весом около 210—230. Первый из них должен образовать окисел R^2O , второй — RO , а третий R^2O^3 ; первый будет сходен с цезием, второй — с барием, а все их окиси должны обладать, конечно, характером самых энергических оснований, потому что из этого ряда (10) даже и торий в своей окиси ThO^2 обладает уже свойствами ясного основания, и даже уран, стоящий [55] в том же ряду, в своем окисле UO^3 , обладает еще ясным основным характером. Между торием и ураном в этом же ряду можно еще ожидать элемента также с основными свойствами, хотя и слабо развитыми, с атомным весом около 235. Этот элемент должен образовать высшую свою степень окисления состава R^2O^5 , как ниобий и тантал, с которыми он должен быть аналогичен. Может быть в минералах, заключающих эти элементы, и находится некоторое количество слабой кислоты, образованной этим металлом.

Десятым рядом прекращаются известные до сих пор элементы и если в ряду типических элементов мы встречаем много кислотных элементов, что не повторяется в следующих затем рядах, то в десятом ряду мы встречаем *много основных элементов*, что также не повторяется в других рядах, из чего есть повод заключить, что здесь мы уже близки к концу возможных форм элементарных соединений. Подкрепление этому предположению еще является в том, что типические элементы отличаются от элементов первого ряда, стоящих в тех же группах по своему атомному весу, примерно на 16, тогда как в следующих затем рядах эта разность достигает до 25 и даже больше,

тогда как разность между соседними элементами последних рядов опять, по-видимому, ниспускается.

Приложение начала периодичности к отысканию неоткрытых элементов и к определению их свойств, по моему мнению, составляет наиболее резкую форму для суждения о практической применимости к научной разработке химических данных тех выводов, которые основаны на естественной системе элементов и на совокупности сведений, которые мы имеем об известных уже элементах. Не увлекаясь представляющимися с первого раза достоинствами подобной системы, должно будет, однако, признать окончательно ее справедливость, по крайней мере, тогда, когда выведенные на основании ее свойства не известных еще элементов оправдаются действительным их открытием, потому что, нужно же сознаться, что до сих пор химия не обладала средством предугадывать существование новых простых тел и если их открывали, то только путем непосредственного наблюдения. Думаю, что применение предложенной системы элементов к сличению как их самих, так и соединений, образуемых ими, представляет уже и в настоящее время такие выгоды, каких не [56] давала ни одна из точек зрения, до сих пор применяемых в химии. Но для окончательной убедительности в справедливости заключений, основанных на применении этой системы, необходимы еще и некоторые новые подкрепления, в особенности более точные исследования атомных весов некоторых элементов и определение физических свойств некоторых их соединений. Когда же периодическая зависимость свойств от атомного веса и атомологические соотношения элементов можно будет подчинить точным законам, тогда мы приблизимся еще более к постижению самой сущности различия элементов между собою и тогда, конечно, химия будет уже в состоянии оставить гипотетическое поле статических представлений, господствующих в ней ныне, и тогда явится возможность подчинения ее динамическому направлению, уже столь плодотворно примененному к изучению большинства физических явлений. ©

29 ноября

1870 г.

(ЖРХО, т. III, вып. 2, 1871, стр. 25—56)

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ [⊙]

[133] Понятия и слова *простое тело* и *элемент* нередко смешиваются между собою, подобно тому, как до Лорана и Жерара смешивались названия частица, эквивалент и атом, а между тем для ясности химических идей и эти слова необходимо ясно различать. *Простое тело* есть вещество, металл или металлоид, с рядом физических признаков и химических реакций. Ему свойствен *частичный* вес, содержащий один (как Hg или Cd, а вероятно и многие другие простые тела) или несколько (S^6 , S^2 , O^2 , H^2 , Cl^2 , P^4 и т. д.) атомов. Оно способно являться в изомерных и полимерных [⊙] формах и отличается от сложных тел только тем, что в простом теле все атомы однородны.

«Напротив» под именем *элементов* должно подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств. [⊙] Элементу отвечает понятие об атоме. Угле[134]род есть элемент, а уголь, графит и алмаз суть тела, простые.

В настоящем состоянии химия имеет главною целью изучение зависимости между коренными свойствами элементов и составом, реакциями и свойствами тех простых и сложных тел, которые они образуют. Химики стремятся изучить и выразить основные свойства элементов и по ним предугадывают состав и свойства тел, образуемых элементами. Говоря, что углерод четырехатомен, [⊙] желают выразить

основное свойство атомов углерода, проявляющееся в его соединениях.

Из всех свойств элементов, подлежащих точному измерению, накопился большой запас данных поныне только для двух: для атомных весов и для способности к образованию различных форм соединений. Эта последняя формулируется ныне в учении об атомности элементов. Изучение тех физических свойств (например, сцеплений, теплоемкостей, плотностей, показателей преломления, спектральных явлений и т. п.), которые сообщаются элементами своим соединениям, ныне еще не находится на такой высоте точности и общности, какая позволила бы создать из этой области сведений целую научную систему. Имеющиеся здесь сведения о свойствах элементов столь еще отрывочны, что не могут идти в параллель с теми знаниями, какие достигли уже по отношению к изучению атомных весов и атомности (Werthigkeit) элементов. Тем не менее известно, что многие исследователи [○] успели уже согласовать как физические свойства между собою, так и их совокупность с атомными весами элементов, а особенно с частичными весами их соединений. Важное преимущество изучения физических свойств элементов состоит в том, что они подлежат удобно точному измерению, а о той пользе, какую извлечет химия из развития этой части, можно судить уже по тому, что и в настоящее время самые понятия об атомах и частицах основываются преимущественно на изучении физических свойств простых и сложных тел.

Кроме этих доступных для измерения свойств, элементы обладают еще рядом так называемых химических свойств, до сих пор не подлежащих точному измерению, но хорошо понимаемых химиками и служащих для характеристики элементов. Так, одни элементы обладают основным характером, с водородом не соединяются, с кислородом дают только основания, с хлором соли, а другие соединяются с водородом, способны давать только кислоты, с хлором дают хлорангидриды, эти называют кислотными элементами; третьи занимают средину между первыми двумя; четвертые в высших формах придают кислотный характер, в низших — основной. Считают эти свойства

за качественные различия элементов, конечно, только потому, что их не умеем еще измерять. Сюда же относятся и те свойства элементов, которые придают их соединениям разную степень постоянства. Так, есть элементы, которые со всеми другими дают сравнительно легко разлагаемые сложные тела, а для соответственных соединений других элементов те же разложения невозможно воспроизвести. Отсутствие измерения этих свойств делает их непригодными для обобщения химических сведений; соображения, построенные на одних этих свойствах, всегда будут страдать шаткостью, но их нельзя упускать из вида, потому что многие стороны химических явлений обобщаются при их помощи. Известно, что в прежнее время, особенно Берцелиусом, эти свойства элементов служили основными [136] их признаками [○] в электрохимической системе.

При желании обобщить свойства элементов, подвергнуть их строгому изучению, допускающему практические выводы и химическое предсказание, необходимо принять во внимание как общие свойства, принадлежащие той группе элементов, к которой относится данный из них, так и индивидуальные его свойства, а в основу такого обобщения должно положить такое свойство, которое подлежит точному измерению. Таким свойством элементов не только ныне, но и еще и надолго будет их атомный вес. Наши представления об атомных весах получили, особенно в последнее время, благодаря применению закона Авогадро и Ампера и благодаря усилиям Лорана, Жерара, Реньо, Розе и Канницаро, такую незыблемую твердость, что можно с уверенностью утверждать, что при всех дальнейших переменах в теоретических представлениях химиков — понятие об атомном весе (как о наименьшем количестве элемента, входящем в частицы его соединений) элементов останется неизменным. Самое название (атомный вес) включает в себе, конечно, гипотезу об атомном строении тел, но здесь идет речь не о названии *, а о понятии, которое им условлено означать. Сравнение элементов по их атомному весу может

* Мне кажется, что, заменяя название «атомный вес» названием «элементарный вес», можно достичь устранения представления об атомах, когда речь идет об элементах.

притом перевести химические о них сведения на почву механических знаний, а потому мне кажется наиболее естественным и плодотворным искать зависимость других свойств элементов от их атомных весов. [137] Отыскание этой зависимости составляет, по моему мнению, важнейшую из задач химии «будущего»[⊙]. С этою задачею, по своей теоретической важности, может равняться только изучение изомеров. В предлагаемой статье должно видеть попытку указания связи атомных весов элементов с некоторыми другими их свойствами, особенно же со способностью их давать соединения известных форм.

Эта последняя способность, выраженная уже ясно и в прежнее время, с особой определительностью стала выражаться в последнее время в учениях о пределе химических соединений, об атомности элементов и о связи атомов в соединениях. Формы соединений элемента R с другими элементами $\langle X \rightarrow \rangle$ RX , RX^2 , RX^3 . . . назывались Дальтоном[⊙] соединениями в кратных пропорциях, Жераром — типами, а ныне, при их посредстве, определяют так называемую атомность, или *Werthigkeit* элементов. Шаткость «ныне распространенного» учения об атомности элементов, проистекающая отчасти от слияния этого учения[⊙] с гипотетическим представлением о связи элементов частью сродств, отчасти от недавности применения этих начал в химии, эта шаткость ясно видна в том, что даже для таких элементов, как Na, Cl, S, N, P, Ag существует во взглядах химиков много разноречий. Одни считают атомность — постоянным, а другие изменчивым свойством атомов. Эта шаткость в учении об формах соединений элементов происходит, по моему мнению, от того, что это свойство элементов изучалось по сих пор «односторонне» без всякой связи с другими свойствами элементов. Положив в основание изучения коренных свойств элементов их атомные веса, мы можем, как я постараюсь показать далее, устранить те недостатки в учении о [138] формах, какие внесены в химию господствующим ныне учением об атомности элементов.

Вот те задачи, разрешение которых преследуется мною с 1868 года, когда я стал издавать свое сочинение «Основы химии», «вып. 1», и в предлагаемой статье я изложу результаты, достигнутые мною

в этом отношении *. Исторически, началом для сближения разных свойств элементов с их атомными весами служило утверждение естественных групп, например галоидов, щелочных и щелочноземельных металлов, аналогов серы и азота и т. п. Образованы эти группы по сходству элементов во многих отношениях, но затем многие исследователи, особенно же Gladstone, Cooke, Петтенкофер, Кремерс, Дюма, Lenssen, Odling и другие открыли простые и правильные отношения между атомными весами элементов одной группы. Эти открытия заставили сравнить члены одной группы с гомологами, и это послужило задатком того химико-механического представления об элементах, «о сложной природе атомов», в которое верит большинство химиков, но которое осуществить и поныне еще не было возможности [⊙]. Все замеченные отношения в атомных весах аналогов не привели, однако, по сих пор ни к одному логическому следствию «и химическому предсказанию», не получили даже и права гражданства в науке по причине многих недостатков. Во-первых, не явилось, сколько то мне известно, ни одного обобщения, [139] связывающего все известные естественные группы в одно целое, и оттого выводы, сделанные для некоторых «членов» групп, [⊙] представлялись необъяснимым и неожиданным явлением, о котором Strecker в 1859 году справедливо заметил (Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente, p. 146): «Es ist wohl kaum anzunehmen, dass alle hervor gehobenen Beziehungen zwischen den Atomgewichten in chemischen Verhältnissen einander ähnlicher Elementen bloss zufällig sind. Die Auffindung der in diesen Zahlen durchblickenden *gesetzlichen* Beziehungen müssen wir jedoch der Zukunft überlassen. . .» [⊙]. Во-вторых, замечены были такие факты (для Mn, Fe, Co, Ni, для Pd, Rh, Ru, для Pt, Os, Ir), где сходные элементы имели близкие атомные веса. В выводе поэтому можно было только сказать, что сходство элементов связано иногда с близостью атомных весов, а иногда с правильным возрастанием их величины. В-третьих, между несходными элемен-

* Исторические и полемические замечания, касающиеся этого предмета, помещены мною в «Berliner Berichte», 1871 <348.> [⊙].

тами и не искали даже каких-либо точных и простых соотношений в атомных весах, а только этим путем и можно было узнать правильное соотношение между изменением атомных весов и других свойств элементов. Отрывочность добытых результатов делала их мало пригодными для теоретического прогресса химии, но в них, по моему мнению, лежит залог важных успехов в химии для понимания поныне таинственной для нас природы элементов.

Излагаемые далее и применимые ко всем элементам соотношения между свойствами и атомными весами элементов я называю *законом периодичности*, потому что существующая здесь зависимость представляет форму периодической функции.

[140]

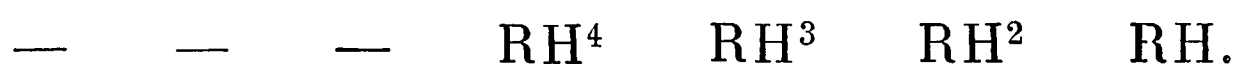
1. Сущность закона периодичности

Между элементами с большим атомным весом давно замечены аналоги таких элементов, которых атомные веса имеют гораздо меньшую величину. Так, Клаус заметил, что Os, Ir, Pt, имеющие атомный вес около 195, аналогичны с Ru, Rh, Pd, которых атомный вес <значительно меньше и> близок к 105. Мариньяк выставил аналогию Ta=182 и W=184 с Nb=94 и Mo=96. Соответственно Au и Hg встречаются легкие аналоги Ag и Cd и еще более легкие Cu и Zn. Цезий и барий — аналоги калия и кальция и т. п. Сравнения этого рода легко приводят к желанию сличить все элементы по величине их атомного веса, и тогда тотчас замечается поразительная простота отношений, ясно видная из примера, заключающего в себе все наиболее легкие элементы, с атомными весами от 7 до 36, расположенные в арифметическом порядке по величине их атомных весов:

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5.

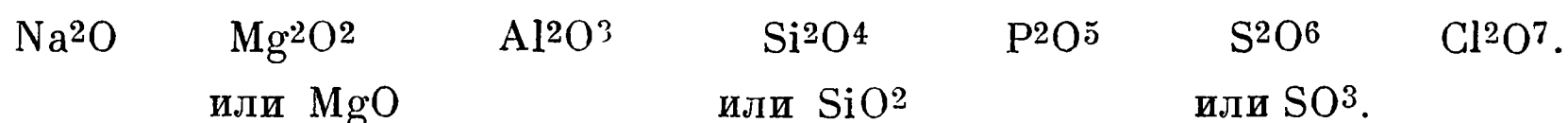
С изменением атомных весов последовательно и правильно изменяется и <даже периодически> характер элемента и притом в обеих строках одинаково, и потому в каждой строке соответственные члены суть аналоги: Na и Li, Mg и Be, C и Si, O и S и т. д. Соответ-

ственные элементы обеих строк дают соединения одинаковых форм, имеют, как говорят, одну и ту же атомность, и, что всего важнее, переход от одного члена к другому в этом отношении подчиняется правильности, замечаемой при сличении водородных и кислородных соединений элементов, [141] и эта правильность показывает совершенную естественность вышеприведенного сопоставления и отсутствие промежуточных членов. Так, с водородом соединяются только последние четыре члена, и элемент R образует:



Прочность или разлагаемость от разных деятелей, кислотные свойства, или способность водорода заменяться металлами и тому подобные свойства этих водородистых соединений изменяются последовательно и правильно «соответственно относительному месту элементов в рядах». Так, HCl есть ясная кислота, тело очень прочное, H²S есть кислота уже слабая, жаром разлагаемая, а в H³P кислотных свойств уже нет, разлагаемость увеличилась и эти свойства еще яснее в H⁴Si. Так как с кислородом соединяются *все* элементы 2-й строки, то над этими соединениями всего виднее согласие и постепенность изменения свойств элемента с изменением атомного веса.

Для сличения избираем безводные и *высшие* окислы, но только те, которые соответствуют воде, *способны давать* с нею гидраты, а друг с другом образуют *соли*. Те высшие окислы, которые отвечают пере-киси водорода и по свойствам и по составу (например, Na²O²), здесь не приняты во внимание, потому что немногие только элементы дают подобные соединения. Для семи элементов последней строки такие высшие солеобразные окислы суть:



Следовательно, семи членам строки [142] отвечают последовательно семь общеизвестных форм окисления, установленных уже издавна, но для которых по сих пор не замечали еще связи с основными свойствами элементов. Порядок этих семи форм окисления от-

вечает, как это очевидно из одного сопоставления, постепенному уменьшению основных свойств и возрастанию кислотных свойств. Солеобразные тела, образуемые этими семью формами окисления в нормальном своем составе, суть:

$\text{NaX} \quad \text{MgX}^2 \quad \text{AlX}^3 \quad \text{SiX}^4 \quad \text{PX}^5 \quad \text{SX}^6 \quad \text{ClX}^7$
 напр. $\text{Na}(\text{NO}^3); \text{MgCl}^2; \text{Al}(\text{NO}^3)^3; \text{Si}(\text{KO})^4; \text{PO}(\text{NaO})^3; \text{SO}^2(\text{NaO})^2; \text{ClO}^3(\text{KO}).$

Те элементы, которые означены чрез X, могут быть = H, Cl, NO^3 , OH, CH^3 , K, OK и т. п., и, кроме того, $\text{X}^2 = \text{O}$, S, SO^4 , CO^3 и т. п. Так, форме PX^5 отвечают: PCl^5 , POCl^3 , P^2O^5 , $\text{PO}(\text{OH})^3$, $\text{POH}(\text{OH})^2$, $\text{POH}^2(\text{OH})$, PH^4J , PEt^3HJ и т. д. [⊙] В составе гидратов также видна особая правильность:

$\text{Na}(\text{OH}); \text{Mg}(\text{OH})^2; \text{Al}(\text{OH})^3; \text{Si}(\text{OH})^4; \text{PO}(\text{OH})^3; \text{SO}^2(\text{OH})^2; \text{ClO}^3(\text{OH}).$

Количество гидроксила в гидратах не превышает четырех, как и количество кислорода в гидратах и в окислах. RO^4 , RH^4 , $\text{R}(\text{OH})^4$ суть высшие известные формы соединений. Форме SX^6 не отвечает постоянного гидрата $\text{S}(\text{OH})^6$ (хотя и есть основные соли, отвечающие этому гидрату), а из него с выделением $2\text{H}^2\text{O}$ получается $\text{SO}^2(\text{OH})^2$, в которой, как в $\text{Si}(\text{OH})^4$, в $\text{PO}(\text{OH})^3$, $\text{ClO}^3(\text{OH})$ находится в сумме всего O^4 .

Между элементами, расположенными по величине атомных весов, представляется ясное соотношение не только по формам соединений, но и по другим химическим и физическим признакам. В начале строк стоят наиболее резкие металлы, на конце — самые ясные представители металлоидов, первые — основные, последние — [143] кислотные, средние обладают и промежуточными свойствами. Основные свойства Li^2O и Na^2O яснее, чем у BeO и MgO, в B^2O^3 и Al^2O^3 они очень слабы, видны уже кислотные признаки, в CO^2 и SiO^2 уже виден один, правда слабый, кислотный характер, в N^2O^5 и P^2O^5 он усилился еще более, равно как и в SO^3 и в Cl^2O^7 .

Чтобы показать пример правильности изменения <физических> свойств в указанных строках, здесь приведено изменение удельных

весов и объемов <членов> [⊙] второй строки:

Уд. вес	Na =	Mg =	Al =	Si =	P =	S =	Cl =
	0,97	1,75	2,67	2,49	1,84	2,06	1,33
Объем атома	24	14	10	11	16	16	27
Уд. вес	Na ² O =	Mg ² O ² =	Al ² O ³ =	Si ² O ⁴ =	P ² O ⁵ =	S ² O ⁶ =	Cl ² O ⁷ =
	2,8	3,7	4,0	2,6	2,7	1,9	?
Объем	22	22	25	45	55	82	''

[⊙]Летучесть простых тел сперва уменьшается, идя от Na до Si, а потом возрастает; то же должно сказать об окислах — средние MgO, Al²O³ и SiO² нелетучи. Соединения первых элементов строки с другими металлами называются сплавами, имеют металлический вид и свойства. Даже в фосфоре и сере не совершенно исчезли эти свойства, потому что фосфористая медь, сернистый свинец и тому подобные соединения имеют еще отчасти металлический вид, только хлористые металлы совершенно солеобразны, что замечается уже и во многих фосфористых и сернистых соединениях.

В такие же точно ряды или строки, более или менее полные, располагаются и все остальные элементы. Такова, например, строка серебра:

[144]

Атомный вес

Ag=108, Cd=112, In=113, Sn=118, Sb=122, Te=125?, J=127.

Приведу одни удельные веса металлов этого ряда, потому что соответствие других свойств с предыдущею строкою очевидно и без дальнейшего объяснения:

Удельный вес

Ag=10,5, Cd=8,6, In=7,4, Sn=7,2, Sb=6,7, Te=6,2, J=4,9.

В дальнейшем изложении и в прилагаемых таблицах видна применимость подобного сопоставления для *всех* элементов. Это показывает тесную зависимость между свойствами и атомными весами элементов. Эту зависимость можно было предугадывать по смыслу учения об атомах, так как вес атомов должен входить одною из перемен-

ных, определяющих функцию атомов. Привожу это соображение потому, что оно послужило мне руководством для открытия вышеупомянутой зависимости. Природа тех функций, которые выражают зависимость свойств от веса атомов, как видно по предыдущему и по всем сличениям, сделанным мною по сих пор, имеет для разных свойств один общий признак, а именно *периодичность*. По мере возрастания атомного веса элементы сперва имеют все новые изменчивые свойства, а потом эти свойства вновь повторяются в *новом периоде*, в новой строке и в ряде элементов и в той же последовательности, как в предшествовавшем ряде. А потому закон периодичности можно формулировать следующим образом: *свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости* [⊙] *от их атомного веса*.

Теперь мы обратимся к определению той функции, которая выражает эту зависимость, [145] а именно к определению длины периода или, ближе всего, к определению числа членов, входящих в период. Выражение самой функции в некоторых случаях (например, для форм окисления) при этом очевидно само по себе, а в других случаях [⊙] <до сих пор нет возможности найти точное выражение функции, которая тем не менее сохраняет свой периодический характер>.

Из предыдущих сличений уже видно существование и свойства периода, заключающего по 7-ми элементов, подобных периоду Li, Be, B, C, N, O, F. Этот период назовем *малым периодом, или рядом*. Считая H принадлежащим 1-му ряду, получим, что Li и т. д. относится ко 2-му ряду, Na . . . к 3-му и т. д. Но в эти ряды не вмещаются все известные элементы и, что еще гораздо важнее, между соответственными членами четных и нечетных рядов (исключая два первых <см. ниже>) существует некоторое ясно замечаемое различие и только между четными рядами <также как> и между нечетными существует более полное сходство. Достаточно привести как пример:

Ряд 4-й	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn
« 5	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br
« 6	Rb	Sr	—	Zr	Nb	Mo	—
« 7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J

Члены 4 и 6-го ряда сходны между собою более, чем с членами 5 и 7-го рядов. Между последними членами четных рядов нет таких металлоидов, какие находятся в нечетных рядах. Последние члены четных рядов во многом сходны (в низших формах соединения) с первыми членами нечетных рядов. Так, Cr и Mn в своих [146] основных окислах сходны с Cu и Zn, тогда как последние члены нечетных рядов (галлоиды) резко различаются от первых членов (щелочных металлов) следующих за ними четных рядов. Притом между последними членами четных рядов и первыми членами нечетных рядов, судя по свойствам и по величине атомного веса, помещаются *все* элементы, не вмещающиеся в малые периоды. Так, между Cr—Mn, с одной стороны, и Cu—Zn, с другой, должно поместить Fe, Co, Ni, так что составляется переход следующего рода:

Cr = 52, Mn = 55, Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63, Zn = 65.

Как здесь после 4-го ряда следуют Fe, Co, Ni, $\odot$ так после 6-го ряда должно поместить Ru, Rh, Pd, а после 10-го ряда Os, Ir, Pt. Таким образом, из двух малых периодов — одного четного и другого нечетного — и из промежуточных, сейчас упомянутых элементов составляется *большой период*, содержащий 17 членов.

Упомянутые переходные члены, не отвечающие ни одной из семи групп малого периода, образуют VIII группу, и члены этой группы:

Fe = 56	Ni = 59	Co = 59
Ru = 104	Rh = 104	Pd = 106
Os = 193?	Ir = 195?	Pt = 197

оказываются настолько же сходными между собою, насколько сходственны соответственные члены четных рядов, например, как V, Nb, Ta или Cr, Mo, W и т. п., как видно из следующего:

1) Металлы VIII группы все серого цвета и тугоплавки. Плавкость возрастает при переходе от Fe к Co и Ni, как в ряде Ru, Rh, Pd или при переходе от Os к Ir и Pt.

[147] 2) Металлы эти обладают малыми, сравнительно даже с соседними членами, ⁹ объемами атомов, например:

Объем атома Cr=7,6, Mn=7,0, Fe=7,2, Co=7,0, Ni=7,0, Cu=7,2, Zn=9,2.

Объем Mo=11,2, а объем Ru, Rh, Pd близок к 9, Ag=10,3, Cd=13,0. Точно так объем Os, Ir, Pt близок к 9,5, а объем W=10,1, Au=10, Hg=15. Эта незначительность объемов или расстояний <между центрами> атомов придает металлам VIII-ой группы тугоплавкость, слабую химическую деятельность и т. п.

3) Эти металлы обладают в высшей мере способностью сгущать и пропускать водород, что показано для никкеля, палладия, железа и платины <(Грем, Рауль).>

4) Их высшие окислы суть мало энергические основания или кислоты, легко переходящие в низшие более основные формы.

5) Только здесь встречается форма RO^4 или R^2O^8 (отчего им и прилично название VIII группы), а именно в виде OsO^4 , RuO^{4*} . Идя от Fe к Cu, от Ru к Ag, от Os к Au, мы видим уменьшение в количестве кислорода, содержащегося в высшем окисле. Так, Fe дает FeO^3 , Co только CoO^2 , а Ni только Ni^2O^3 ; точно так же Os дает OsO^4 , Ir дает и то с трудом IrO^3 , Pt только PtO^2 . а Au только Au^2O^3 .

6) Они дают прочные синерсидостелочные соли, Fe, Ru и Os дают аналогичные K^4RCy^6 ; Co, Rh, Ir дают соли состава K^3RCy^6 , а Ni, Pd и Pt — соли состава K^2RCy^4 . [148]

7) Они ⁹ дают прочные и во многом подобные аммиачно-металлические соли. Так, Клаус получил для Rh и Ir соли, соответствующие розокобальтовым $RX^3 5NH^3$, например $RhCl^3 5NH^3$.

8) Многие, особенно высшие, формы соединений этих металлов окрашены в характерные цвета и т. д. ⁹

Это сделается ясным из двух прилагаемых таблиц. В первой приведены элементы и их атомные веса, расположенные в большие периоды, а во второй они расположены по группам и рядам, но так, чтобы показать различие четных и нечетных рядов.

* Железная кислота, вероятно, даст FeO^4 <?>.

[149]

ТАБЛИЦА I

Типические элементы									
H = 1	Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	—	—	—
Be = 9,4		Mg = 24	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	—	—	—
B = 11		Al = 27,3	—	? Yt = 88?	? Di = 138?	? Er = 178?	—	—	—
C = 12		Si = 28	Ti = 48?	Zr = 90	Ce = 140?	? La = 180?	Th = 231	—	—
N = 14		P = 31	V = 51	Nb = 94	—	Ta = 182	—	—	—
O = 16		S = 32	Cr = 52	Mo = 96	—	W = 184	U = 240	—	—
F = 19		Cl = 35,5	Mn = 55	—	—	—	—	—	—
			Fe = 56	Ru = 104	—	Os = 195?	—	—	—
			Co = 59	Rh = 104	—	Ir = 197	—	—	—
			Ni = 59	Pd = 106	—	Pt = 198?	—	—	—
			Cu = 63	Ag = 108	—	Au = 199?	—	—	—
			Zn = 65	Cd = 112	—	Hg = 200	—	—	—
			—	In = 113	—	Tl = 204	—	—	—
			—	Sn = 118	—	Pb = 207	—	—	—
			As = 75	Sb = 122	—	Bi = 208	—	—	—
			Se = 78	Te = 125?	—	—	—	—	—
			Br = 80	I = 127	—	—	—	—	—

[150] *Примечание к таблице 1-ой* ☉. В этой таблице атомные веса приведены для краткости в круглых числах, так как в большинстве случаев нет уверенности не только в десятых долях, но даже и в целых единицах атомных весов ☉. Знак ?, поставленный перед знаком элемента, означает, что место элемента в системе еще не точно известно по недостаточности исследований, а знак ? после величины атомного веса показывает, что существующие ныне данные наводят сомнение на определенную величину атомного веса, т. е. эквивалент элемента определен поныне неточно. В таблице приведены веса атомов, измененные сообразно закону периодичности (см. главу <5>). Так, вместо $Tc=128$. как дают Берцелиус и другие, стоит 125?, как следует по закону периодичности.

[152] *Примечание к таблице 2-ой*. В этой таблице означены римскими цифрами группы. Первые семь из них соответствуют семи членам ряда, а VIII группа выше характеризуется. К ней причислены и Cu, Ag, Au, которые представляют сходство с ее членами и в то же время, судя по низшим окислам, могут быть отнесены к I-ой группе. Первые два ряда выделены из прочих под именем типических, чему причиною служат обстоятельства, далее объясненные.

Члены четных рядов обладают более металлическим, основным характером, чем соответственные члены нечетных рядов, которым свойствен более кислотный характер. Так, V, Nb, Ta из четных рядов V-ой группы ясно отличаются от P, As, Sb, Bi, хотя те и другие дают высшие окислы вида R^2O^5 . Кислоты, образованные первыми, менее энергичны, чем те, которые образованы вторыми. Члены четных рядов не дают, сколько то известно, не только летучих водородных, но даже и металлоорганических соединений, как соответствующие члены нечетных рядов. Из этих последних Zn, Cd, As, Sb, Se, Te, Br, J, Sn, Pb, Hg, Bi превращены однообразными способами в металлоорганические соединения, а потому In и Tl, относящиеся к числу таких же элементов, дадут без сомнения металлоорганические соединения $InEt^3$ и $TlEt^3$. Из членов же четных рядов в высших группах ни один не превращен в металлоорганические соединения. Попытки Буктона, Кагура и других получить при посредстве $TiCl^4$

Элемент	Группа I. $\overline{R^2O}$	Группа II. $\overline{RO}$	Группа III. $\overline{R^2O^3}$	Группа IV. $\overline{RH^4}$ RO^2	Группа V. $\overline{RH^3}$ R^2O^5	Группа VI. $\overline{RH^2}$ RO^3	Группа VII. $\overline{RH}$ R^2O^7	Группа VIII. $\overline{RO^4}$
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	? Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	$\odot$ Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	? Di = 138	? Ce = 140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	? Er = 178	? La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	

этиловотитанистые соединения $\langle \text{TiEt}^4 \rangle$ были безуспешны, хотя TiCl^4 и очень сходен с SiCl^4 и SnCl^4 . Вероятно, свойства образуемых соединений $\langle$ четных рядов $\rangle$ будут совершенно отличны от [153] общих свойств ныне известных металлоорганических соединений, как свойства водородистых соединений Pd, Cu, Nb отличаются от свойств водородистых соединений, образованных элементами нечетных рядов. Оттого мало вероятности иметь летучие водородистые этиловые соединения Zr, Nb, Mo, W, Ur $\odot$.

По-видимому, справедливость деления на четные и нечетные ряды нарушается 2-м рядом: Li, Be, B, C, N, O, F, потому что члены этого четного ряда обладают кислотными свойствами, образуют и водородистые, и металлоорганические соединения (BEt^3 , $\text{CEt}^4=\text{C}^9\text{H}^{20}$, NEt^3 , OEt^2 , EtF), и между ними находятся даже газы, т. е. они сходны с нечетными элементами. Но относительно этого ряда должно заметить: 1) что за ним не следует, как за другими четными рядами, VIII-ой группы, 2) что атомные их веса отличаются от атомных весов соответственных членов следующего ряда около на 16, тогда как во всех следующих рядах различие это равно 20—28 $\odot$. Элементы всех других четных рядов отличаются по величине атомного веса от элементов ближайшего к ним четного ряда около на 46, а эти $\langle$ элементы 2-го ряда $\rangle$ отличаются от элементов 4-го ряда только на 32—36:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br
Разн.	32	31	—	36	37	36	36	40	41	—	—	44	46	45

Это объясняет кажущееся отступление и даже подтверждает главное наше положение — зависимость изменения свойств от изменения атомного веса. Здесь иное изменение величины атомного веса, чем в других рядах, а потому и отношение свойств [154] иное. Элементы 2-го ряда тогда бы представляли сходство с элементами 4-го ряда, когда их атомные веса были бы еще менее, чем в действительности. Разность эта замечается даже для Na—Cu и для Mg—Zn и она исче-

зает только для P—As, S—Se, Cl—Br, где и разность атомных весов и разность свойств входят в те размеры, какие замечаются для дальнейших аналогов. По этому особому явлению, свойственному членам 2-го ряда, я и называю их *типическими* элементами, к числу которых по высказанным причинам следует отнести не только H, но и Na и Mg.

Если отношение других аналогов можно *сравнить* с отношением членов гомологического ряда, то типические элементы можно сравнить с низшими гомологами, для коих, как известно, отношения других гомологов не повторяются. Так, из ряда спиртов $C^nH^{2n+2}O$ в низшем члене H^2O и даже в CH^4O есть и немало особенностей, исчезающих в высших гомологах.

Поэтому понятно становится отдельное, самостоятельное положение водорода, обладающего низшим атомным весом. Судя по тому, что солеобразная его окись есть H^2O , что его соли суть HX , его должно причислить к I группе, и ближайшим его аналогом будет Na, потому что он, как и водород, относится к нечетному ряду, к I группе. Затем ему аналоги будут Cu Ag и Au. Все пять дают соответствующие соединения RO и R^2O^2 . Если водород дает H^2O^2 , то и натрий образует Na^2O^2 *, равно и медь Cu^2O^2 и серебро Ag^2O^2 и [155] золото Au^2O^2 . Если мы изображаем окись меди CuO , то должны и названные перекиси изобразить HO , NaO , AgO и AuO . Правда, что между CuO и этими перекисями есть то различие, что первая дает соответственные соли CuX^2 , а вторые (например AgO) не дают $\odot$, сколько то известно по сих пор **, но это различие совершенно совпадает с тем (различием у Ni и Pd), что Cu следует (в системе) за Ni, а Ag за Pd, а Ni не дает солей NiX^4 . тогда как Pd образует PdX^4 , хотя и мало прочные $\odot$.

* Известно, что K дает перекись KO^2 . Весьма интересно бы подробнее исследовать перекись лития, не будет ли она обладать составом LiO и основными, хотя и мало развитыми, свойствами. В этом отношении и AgO заслуживает изучения.

** Известно, что перекись натрия при действии йода дает Na^2OI^2 , вещество, сходное по составу с Cu^2OCl^2 .

Идя в четном ряде от I группы до VIII, мы видим возрастание количества кислорода, соединяющегося с элементом, в VIII же группе эта способность уменьшается (см. выше) по мере возрастания атомного веса и в Cu, Ag, Au она достигает minimum, а потом (в Zn, As, в Cd, In, в Hg, Tl) опять возрастает. Итак, Cu, Ag, Au представляют двойственное положение «в первой и в восьмой группе», как это выражено во 2-й таблице, но при этом в низших своих формах они сходны с H, Na «(первая группа)». Это особенно развито в Ag, о чем и нет нужды распространяться. Сходство соединений закиси меди и золота с соединениями окиси серебра [⊙] также не подлежит никакому сомнению, для чего достаточно сравнить свойства CuCl, AgCl и AuCl. При некотором сходстве этих соединений с NaX. с HX есть и ряд общеизвестных различий, подобно тому как при [156] сходстве гомологов гликолевой кислоты с угольной есть и некоторые общеизвестные отличия. Для того, чтобы выставить ясный пример сходства соединений H, Na, Cu (в виде закиси), Ag и Au (в виде закиси), привожу сравнение объемов некоторых соответственных соединений:

	Уд. вес	Объем		Объем		Объем		Объем
HCl	1,27	29	Na ² CO ³	43	H ² O	20	H ² SO ⁴	53
NaCl	2,16	27	Ag ² CO ³	46	Na ² O	21	Na ² SO ⁴	54
CuCl	3,68	27	HNO ³	41	NaHO	19	Ag ² SO ⁴	58
AgCl	5,55	26	NaNO ³	39	Cu ² O	25	NaClO ³	46
AuCl	9,3?	25?	AgNO ³	39	Ag ² O	28	AgClO ³	44

Оно показывает близость объемов соответственных соединений этих элементов. В той же форме соединения Li и K имеют иные объемы. Так, объемы LiCl=21, KCl=37, LiNO³=29, KNO³=48, Li²SO⁴=50, K²SO⁴=66. Соединения K всегда имеют больший объем (и всегда меньший уд. вес), чем соответственные соединения натрия (или лития). При этом сходстве соответственных соединений Na, Cu, Ag существует резкое различие металлов. Это согласно с различием их объемов. Объем Na=24, Cu=7, Ag=10. Атомы первого «дальше» удалены друг от друга, доступнее реакциям, чем атомы Cu и Ag. Когда Na соединяется, совершается сильное сжатие; [⊙]

так, объем $\text{Na} = 24$, а объем $\text{NaHO} = 19$; 24 объема Na дают 27 объемов NaCl , а 10 объемов Ag дают также 26 объемов AgCl . [157] В этом, как и во множестве подобных ему примерах, видно, сказать кстати, ясное доказательство той произвольности, с какою судят по объему соединений об объеме составных частей $\odot$.

В таблице 1-ой ясно, что большие периоды (равно и малые, начинающиеся с Li и Na) начинаются резкими щелочными металлами, а кончаются резкими же по химическому характеру — галоидами. Элементы этих групп издавна, еще электрохимиками, ставились по концам системы элементов $\odot$.

Некоторую долю прогресса заключало в себе и электрохимическое учение. Да не подумают, однако, что я думаю оправдывать его, и чтобы ясно выставить это, замечу, что по таблице 1-ой видно, что последние и первые члены *больших периодов* одни обладают резкостью химического характера, то есть, говоря прямее, одни они легко и при невысоких температурах реагируют с большинством других тел и в то же время обладают близкими атомными весами и некоторыми другими признаками. Так, $\text{Cl} = 35,5$ и $\text{K} = 39$, заменяя водород, производят почти одинаковое увеличение объемов. Когда хлор металептически заменяет водород, тогда объем постоянно увеличивается и примерно на:

Объем	$\text{C}^5\text{H}^{12} = 110$	$\text{C}^6\text{H}^6 = 87$	$\text{C}^7\text{H}^8 = 104$
»	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Cl} = 117$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl} = 97$	$\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl} = 110$
Разность объемов <при замене> $\text{H} - \text{Cl}$ соответствует	7	10	6

Точно так же, когда водород кислоты заменяется калием, происходит возрастание объема и примерно на ту же величину:

Объем	$\text{HCl} = 29$	$\text{H}^2\text{O} = 20$	$\text{HNO}^3 = 41$	$\text{H}^2\text{SO}^4 = 53$
«	$\text{KCl} = 37$	$\text{KHO} = 28$	$\text{KNO}^3 = 48$	$\text{K}^2\text{SO}^4 = 66$
<Разность> объ- ем<ов при замене> $\text{H} - \text{K}$	8	8	7	$2 \times 6,5$

[158] По величине атомного веса и по резкости реагирования можно сблизить <следующие, отдаленные друг от друга элементы>:

O = 16	F = 19	Na = 23	Mg = 24
S = 32	Cl = 35	K = 39	Ca = 40
Se = 78	Br = 80	Rb = 85	Sr = 87
Te = 125?	I = 127	Cs = 133	Ba = 137,

подобно тому, как сближены в таблице 1-й и другие элементы.

Переход от Cl к K и т. п. также во многих отношениях будет соответствовать некоторому между ними сходству, хотя и нет в периоде других столь близких по величине атома элементов, которые качественно были бы между собою столь различны. По этой последней причине сплошность рядов здесь всего легче и разорвать, с K начать, а Cl кончить период. В сущности же [⊙] все распределение элементов представляет непрерывность и отвечает до некоторой степени спиральной функции.[⊙]

На концах системы элементов, отвечающей закону периодичности, помещаются таким образом наиболее между собою качественно различные элементы, а в середине — элементы, во многом между собой сходные. Притом замечается сближение многих действительно сходных элементов.

За щелочными и щелочноземельными элементами следуют те редкие элементы (гадолиниевые, церитовые, Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W, Ur), у которых много взаимного сходства даже в аналитическом [⊙] отношении. Они не летучи, тугоплавки, трудно восстанавливаемы, не обладают даже в высших формах резкими реакциями, встречаются часто вместе, редко в массах и т. п. Самую редкость этих элементов я не считаю явлением чисто случайным и думаю, что она должна быть связана с природными свойствами этих элементов. Это можно сравнить с тем, что из углеводородов ряды C^nH^{2n+2} и C^nH^{2n-6} обыкновенны, часто происходят, [159] обладают и резкими реакциями, дают разнообразные производные, а промежуточные, особенно C^nH^{2n} и C^nH^{2n-2} .

образуются реже и не дают такого разнообразия самостоятельных соединений, как предыдущие. Наши сведения об этих редких элементах, однако, далеко не полны, и если бы не классические работы Мариньяка над соединениями Zr, Nb, Ta, то вся эта группа элементов была бы еще собраньем элементов, не имеющих значения в системе. Работы Бломстранда, Роско, Делафонтена и Бунзена уяснили затем многое, но все-таки остается еще ряд сомнений «об этих элементах».⊙

За этими редкими элементами особенно выдается группа так называемых благородных металлов. Они все оказались в одном месте системы. Около них стоят так называемые рудные металлы, представляющие переход, при посредстве As, Sb и Bi, к металлоидам.

В данной группе аналогов⊙ элементы с высшим атомным весом обладают или более развитыми основными свойствами или образуют слабейшие кислоты. Так, Бунзен показал, что Cs более электроположителен, чем K и Rb. Основные свойства в BaO развитее, чем в CaO, в ThO² более, чем в ZrO² или в TiO². HgO вытесняет «из соединений» MgO и «ли» BeO; Bi²O³ более энергическое основание, чем Sb²O³ или As²O³, а в P²O³ основных свойств и нет, они видны разве в том, что PH³O³ есть кислота не трех-, а двухосновная. По той же причине Ta дает менее резкую кислоту, чем Nb и V, равно как и Te по отношению к Se и S. Кислотные свойства в PbO² очень слабо развиты *, но, однако, Фреми получил K²PbO³·3H²O, [160] соответствующую оловянной и кремневой солям; в SnO² «слабые основные и кислотные свойства уже»⊙ ясны. в SiO² уже нет основных свойств, развиты хотя и слабо только кислотные свойства.

* Судя по аналогии с SnO², PbO² должна быть и основанием, но испытания, сделанные мною, особенно относительно действия HF, были напрасны. В обыкновенной форме PbO² отвечает, вероятно, метаоловянной и метатитановой кислотам. Должно ждать открытия такого вида изменения «PbO²», которое будет слабым основанием.

С возрастанием атомного веса у членов данной группы возрастает, кроме того, и способность не только восстанавливаться до простого тела (например, Те и Se по отношению к S, J по отношению к Cl, Au по отношению к Cu и т. п.), но и давать разные низшие формы окисления, которые нередко обладают значительным постоянством и резкими реакциями. Так, Bi трудно дает Bi^2O^3 а его обыкновенные соединения отвечают Bi^2O^3 <или BiX^3 >. Так, Pb дает не только PbO^2 , но и очень прочную PbO , что не свойственно в такой мере ни Sn ни Si. Так, Tl дает не только Tl^2O^3 , но и Tl^2O , что не замечено ☉ ни для In, ни для Al. В группе Mg, Zn, Cd, Hg ясно видно, что с увеличением атомного веса возрастает летучесть, основность окиси RO , способность восстанавливаться до металла и свойство давать низшую окись R^2O^* . Летучесть возрастает с увеличением атомного веса только в этом и соседних рядах, и в последних рядах она <напротив,> уменьшается, как видно резко из примера Cl, Br, J. Так называемые благородные металлы оттого и занимают [161] определенное место в системе, а именно в средних частях <большого> периода и между элементами с большим атомным весом, что эти места обуславливают легкую восстанавливаемость и трудное реагирование.

Такова сущность закона периодичности. Каждый естественный закон, однако, тогда только приобретает особое научное значение, когда из него есть возможность извлекать практические, если можно так выразиться, следствия, то есть такие логические заключения, которые объясняют не объясненное еще, указывают на явления до тех пор не известные, и, особенно, когда он дает возможность делать такие предсказания, которые возможно подтвердить опытом. Тогда очевидна становится польза закона и получается возможность испытать его справедливость. Тогда он становится по меньшей мере стимулом для разработки новых частей науки ☺. Поэтому-то я по-

* Должно ждать, что окись кадмия даст, хотя и очень непостоянную на воздухе, ясно основную закись Cd^2O или ей отвечающие соли Cd <— CdX >

дробно и останавлиюсь на некоторых следствиях закона периодичности, а именно на следующих его приложениях: ☉

- к системе элементов,
- к определению атомного веса мало исследованных элементов,
- к определению свойств не известных еще элементов,
- к исправлению величины атомных весов,
- к пополнению сведений о формах химических соединений *.

[162] Я вовсе не касаюсь ни здесь, ни впоследствии гипотетических представлений, могущих уяснить сущность закона периодичности **, во-первых, потому, что и сам по себе закон прост; во-вторых, потому, что самый предмет еще слишком нов, слишком мало известен в подробностях, ☉ <чтобы можно было выдвинуть какую-либо гипотезу>; в-третьих, и это главное, потому, что, по моему мнению, нельзя, без извращения известных ныне фактов о величине атомных весов, согласить закон периодичности с учением об атомной составе тел. Во всяком случае я думаю, что между рядами элементов и рядами гомологов существует только очень отдаленное сходство, а отнюдь не близкое, причем основываюсь на сличении физических свойств членов одной группы, как это и изложу ☉ <ниже>.

2. Применение закона периодичности к систематике элементов

Система элементов имеет значение не только педагогическое, не только облегчает изучение разнообразных фактов, приводя их в порядок и связь, но имеет и чисто научное значение, ☉ открывая анало-

* Со временем, когда окончу некоторые предпринятые уже отчасти наблюдения, предполагаю эту статью дополнить указанием применимости закона периодичности:

- к пониманию так называемых молекулярных соединений, ☉
- к определению случаев полимерии между неорганическими соединениями ☉
- и к изучению физических свойств простых и сложных тел. ☉

Вопросы этого рода уже затронуты мною в моем сочинении «Основы химии» ☉

** Хотя и знаю, что понимание предмета только тогда становится полным, когда мы имеем кроме наблюдений (и опытов) и законов (и систем) еще и толкование их

гии и указывая чрез то новые пути для изучения элементов. Существующие, поныне, системы резко делятся на два рода.

[163] Одни — *искусственные* — основаны на немногих признаках «элементов». Сюда относятся системы распределения элементов по сродству, по электрохимическим свойствам, по физическим свойствам (деление на металлы и металлоиды), по отношению к кислороду и водороду, по атомности и т. п. Недостаточность этих систем очевидна сама по себе, но они заслуживали внимания потому, что имели достоинство некоторой точности, при посредстве каждой из них вырабатывались мало-помалу химические понятия с разных сторон.

Другие системы — *естественные* — собирают в одну группу наиболее сходные элементы, руководствуясь разнообразными и многими признаками чисто химического характера. Общеизвестные результаты этих систем дали им преимущество пред искусственными системами, но они имеют и важные недостатки.

1. Они не имеют твердых оснований для распределения элементов, а потому такие элементы, как Tl, даже Ag, Hg и т. п., относились в них к разнообразным группам. Так, Na и K, Li и Rb относили к группе щелочных металлов, куда причисляли часто и Tl, а между тем даже у Na и K, несмотря на незначительное различие в величине атомного веса, гораздо более различия в свойствах, чем у K, Rb и Cs. Так, хотя натрий имеет более легкие атомы, но он и все его соединения тяжелее калия и соответственных его соединений. «Так, NaCl и KCl кристаллизуются в кубах (KCl часто в комбинации куба с октаэдром); однако изомерных смесей не встречается в природе и не получено искусственно. В страссфурских залежах встречаются [164] часто кристаллы NaCl и KCl совместно, ясно отделенные один от другого». Таково же положение Mg по отношению к Ca; положение Pb в отношении к Ca, Sr, Ba таково же, то есть очень сомнительно, как и положение Tl в отношении K, Rb, Cs. Недостаток твердых оснований для деления делал результаты естественных систем очень шаткими.

2. Некоторые элементы оказывались без аналогий, например Au, Al, B, F, U и т. п.

3. Не указывалось, да и не было возможно обобщить, взаимное отношение разных групп между собою, оттого системы страдали неполнотою и отсутствием даже внешней целостности.

Закон периодичности, давая в формах окисей и в атомных весах элементов прочные численные руководящие начала для распределения элементов, заставляет совокуплять в одну группу действительно близко сходные элементы, удовлетворяет в то же время и тем началам, которые попеременно применялись в искусственных системах, а потому дает возможность построения наиболее совершенной системы, лишенной вовсе произвола. Из предыдущего и последующего изложения очевидны преимущества и свойства этой системы и «я» останавлиюсь затем только над применением ее к определению места некоторых элементов, положение которых подвергалось в химии разноречивым толкованиям. Но предварительно необходимо сделать несколько общих замечаний.

Положение элемента R в системе определяется тем рядом и той группою, к которым он относится, или около него стоящими элементами X и Y из того же ряда, элементами R' с меньшим и R'' с большим атомным весом из той же группы. $\odot$ Свойства R $\odot$ определяются, [165] зная свойства X , Y , R' , R'' . $\odot$ В системе, имеем, например, следующие ряды:

ряд $n - 2$ $X'R'Y'$ ($R' - R$ почти $= R - R'$ или около $= 45$)

ряд n $XR Y$

ряд $n + 2$ $X''R''Y''$

Для определения свойств соответственных соединений можно поэтому составлять пропорции и находить среднее, а потому свойства всех элементов, собственно говоря, оказываются в тесной зависимости. Отношение R к X и Y , с одной стороны, и к R' и R'' «с другой», я называю *атоманалогиею* элемента. Так, атоманалоги селена суть As и Br , с одной стороны, и S и Te , с другой. Его атомный вес занимает средину между ними: $\frac{75 + 80 + 32 + 125}{4} = 78$, так и свойства SeH^2 занимают средину между свойствами AsH^3 , BrH , SH^2 , TeH^2 и т. д. Только в крайних рядах и группах нельзя при-

менять этих атомологических $\odot$ отношений вполне, но есть и здесь возможность видеть ясные соотношения, которые условно я буду выражать пропорциями (должно подразумевать арифметические, а не геометрические пропорции). Так, $X' : X = R' : R = Y' : Y$, или $X' : R' = X : R = X^2 : R''$ и т. п. Вот эти-то соотношения, указываемые системою, основанною на законе периодичности, и дают возможность уяснить многие сомнительные, отдельные факты.

Положение бериллия в системе служит со времени исследований Авдеева, давшего его окиси формулу магнезии, предметом многих разноречий, особенно потому, что в глицине много сходства с глиноземом. В подтверждение формулы BeO закон периодичности дает следующее. Если окиси бериллия придать формулу глинозема Be^2O^3 , то вес атома бериллия будет $\frac{3}{2} 9,4 = 14,1$ и тогда он не находит места в системе, потому что должен быть поставлен около азота, то есть должен бы иметь ясные кислотные свойства и давать высшие окислы состава Be^2O^5 и BeO^3 , $\odot$ а этого нет. Придавая же окиси бериллия формулу BeO и ему пай $= 9,4$, его должно поместить между $\text{Li} = 7$ и $\text{B} = 11$, как и следует по формуле окислов и по всем свойствам. Для доказательства последнего достаточно следующих пропорций:

1) $\text{Be} : \text{Li} = \text{B} : \text{Be}$. Действительно, основные свойства BeO гораздо слабее, чем в Li^2O , а в B^2O^3 они еще слабее, чем в BeO . Хлористый бериллий летучее хлористого лития, а хлористый бор летучее хлористого бериллия и т. п.

2) $\text{Be} : \text{Mg} = \text{Li} : \text{Na} = \text{B} : \text{Al}$. Окись бериллия есть основание, менее энергическое, чем MgO , но ведь и Li^2O менее энергично, чем Na^2O , а B^2O^3 еще менее, чем Al^2O^3 . Этим объясняется растворимость глюцины в KNO_3 . Если между солями MgO и BeO нет полного изоморфизма, а иногда заметно и значительное различие <в кристаллической форме>, то ведь те же отношения существуют и между солями Li и Na , между соответственными соединениями B и Al . Так, например, фтористый бериллий растворим, а фтористый магний нерастворим в воде, но и фтористый бор растворим в воде, а фтористый алюминий не растворим.

3) $\text{Be} : \text{Al} = \text{Li} : \text{Mg} = \text{B} : \text{Si}$. Если в характере окиси бериллия, несмотря на несходство формул, видны многие свойства окиси алюминия, то в характере Li^2O видны свойства MgO , а в свойствах B^2O^3 , как известно, много сходного с SiO^2 . [167] Если объем эквивалента окиси бериллия $\text{BeO} = \frac{25,4}{3,05} = 8,3$ близок к объему эквивалента глинозема $\frac{1}{3}\text{Al}^2\text{O}^3 = \frac{1}{3} \frac{102,6}{4,0} = 8,5$, то ведь и объем соответственных соединений Li близок к объему $\langle \frac{1}{2} \rangle$ соединений Mg , а объемы эквивалентов $\frac{1}{3}\text{B}^2\text{O}^3$ и $\frac{1}{2}\text{SiO}^2$ близки между собою. Так, объем $\text{LiCl} = 21$, следовательно, $\text{Li}^2\text{Cl}^2 = 42$, а объем $\text{MgCl}^2 = 44$; объем $\text{BCl}^3 = 87$, следовательно, объем $\frac{2}{3}\text{BCl}^3 = 58$; а объем $\text{SiCl}^4 = 112$, следовательно, $\frac{1}{2}\text{SiCl}^4 = 56$; объем $\text{B}^2\text{O}^3 = 39$, следовательно, $\frac{1}{3}\text{B}^2\text{O}^3 = 13$, а объем (аморфного) $\text{SiO}^2 = 27$, следовательно, $\frac{1}{2}\text{SiO}^2 = 13\frac{1}{2}$. Поэтому замечание Розе о близости объемов глинозема и глюцины вовсе не говорит в пользу одинаковости формул. Если BeO в кристаллах имеет форму Al^2O^3 , то ведь такова же форма и ZnO (?) $\odot$

Таким образом, все сомнительные пункты относительно положения бериллия в системе уясняются. Если из Li , Na , K , Rb , Cs образуют одну группу, то из Be , Mg , Ca , Sr , Ba образуется другая, совершенно ей параллельная во всех отношениях. Не стану распространяться и о положении B в отношении к C и Si и Al , потому что из предыдущего оно уже очевидно. Достаточно написать, что $\text{B} : \text{Al} = \text{Be} : \text{Mg}$; $\text{B} : \text{C} = \text{Be} : \text{B}$; $\text{B} : \text{Si} = \text{Be} : \text{Al}$, можно даже сказать, что $\text{B} : \text{P} = \text{C} : \text{S}$, как видно по таблицам и как следует из того, что B дает BCl^3 , B^2O^3 , BH^3O^3 , как и фосфор PCl^3 , P^2O^3 , PH^3O^3 и т. п., и эти отношения подобны тем, которые существуют между CO^2 , C^2H^2 , CH^2O^2 и SO^2 , S^2H^2 , SH^2O^2 .

Замечательные исследования Роско над *ванадием* показали количественное, а во многих случаях (например, для хлорокисей) [168] и качественное сходство этого элемента с фосфором. Положение его в системе уясняется следующими пропорциями, которых смысл мне кажется ясным и без дальнейших объяснений и из которых можно вывести некоторые новые следствия: 1) $\text{V} : \text{P} = \text{Nb} : \text{As}$ или $\text{V} : \text{As} = \text{Nb} : \text{Sb} = \text{Ta} : \text{Bi}$; 2) $\text{V} : \text{P} = \text{Ti} : \text{Si} = \text{Cr} : \text{S}$; 3) $\text{V} : \text{Cr} : \text{Ti} = \text{Nb} : \text{Mo} : \text{Zr}$ $\odot$.

Дело в том, что истинные атоманалоги V суть, с одной стороны, Ti и Cr, с другой, Nb и Ta; с ними он более сходен, чем с фосфором, как хром с Mo и W более, чем с серою. С Ti и Cr ванадий сходен качеством, свойствами, даже видом своих соединений. Достаточно припомнить желтый цвет многих солей ванадовой кислоты, подобный солям CrO^3 и зеленый цвет солей окиси ванадия, подобный цвету солей Cr^2O^3 , чтобы видеть качественное подобие между V и Cr. Даже в природе распространение V подобно распределению Ti и Cr. Сходство хлорокиси ванадия VOCl^3 с POCl^3 совершенно соответствует сходству CrO^2Cl^2 с SO^2Cl^2 , и эти отношения соответствуют тому замечательному изоморфизму, [⊙] какой указан Мариньяком [⊙] между R^2TiF^6 , R^2NbOF^5 и $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$ *.[⊙]

Положение *талиа* в системе, как известно, было предметом многих разноречий, когда стали известны, преимущественно благодаря работам Лами, свойства этого замечательного элемента. Периодический закон указывает ему место в 11-м ряду между $\text{Au}=197$, $\text{Hg}=200$, с одной стороны, и между $\text{Pb}=207$ и $\text{Bi}=208$, с другой, и при том [169] в III группе вместе с $\text{Al}=27$ (и $\text{In}=113$, как увидим из следующей главы), ибо он дает высшую окись Tl^2O^3 . Это положение вполне удовлетворяет всем его свойствам, но с первого взгляда кажется, что окись талиа имеет мало аналогий с глиноземом, а потому рождается сомнение в верности этого положения. Однако достаточно составить пропорцию: $\text{Tl} : \text{Al} = \text{Hg} : \text{Mg} = \text{Pb} : \text{Si}$, чтобы убедиться в естественности этого положения. [⊙] Только в высшей окиси HgO ртуть имеет некоторое сходство по составу и свойствам с Mg, так и Tl только в высшей окиси Tl^2O^3 имеет некоторое сходство с Al, так, как PbO^2 сходна с SiO^2 ; HgO и MgO суть основания, дающие соли состава RX^2 ; Tl^2O^3 и Al^2O^3 суть менее энергические основания, дающие средние и основные соли $\langle \text{RX}^3 \rangle$, а PbO^2 и SiO^2 суть слабые

* Продолжая этот ряд (см. Marignac, Bibliothèque Univ. de Genève, t. XXIII; Ann. de Chimie et de Physique (3), LXIX), должно ждать образования изоморфизма еще и следующих, однако мало вероятных солей, $\text{R}^2\text{MnO}^3\text{F}^3$ и $\text{R}^2\text{OsO}^4\text{F}^2$.[⊙]

кислотные окислы. Окись талия, конечно, энергичнее, чем глинозем, по отношению к кислотам, но ведь и HgO вытесняет MgO из ее солей. Если талий кроме Tl^2O^3 дает резкую основную закись Tl^2O , какой нет для Al , то ведь и Hg дает кроме HgO еще Hg^2O , чего нет для Mg , и свинец в отличие от кремния дает кроме PbO^2 еще резкую основную окись PbO . По отношению к этим низшим формам: Hg^2O , Tl^2O , PbO и Bi^2O^3 высшие окислы HgO , Tl^2O^3 , PbO^2 , Bi^2O^5 занимают роль перекисей. Если в Bi^2O^3 основные свойства слабее, чем в PbO , Tl^2O , то и в Bi^2O^5 кислотные свойства более развиты $\odot$ по сравнению с Tl^2O^3 , HgO . Если Tl^2O в своих солях $\odot$ отчасти сходна с K^2O , то и PbO в своих солях PbX^2 сходна с CaO , так и Bi^2O^3 в своих солях BiX^3 отчасти сходна с элементами III группы, дающими соли RX^3 $\odot$. Высшие окислы $\odot$ выделяют при накаливании кислород, все суть окрашенные порошки, все легко восстанавливаются <до низших окислов> и до металлов.

Ртуть еще дает [170] прочное соединение HgCl^2 , отвечающее высшей окиси, для талия оно получено TlCl^3 (вероятно, Tl^2Cl^6), но уже в жару <оно> легко разлагается, выделяя хлор и образуя соль низшей формы TlCl , потому и понятно, что для свинца и висмута нет PbCl^4 , BiCl^5 , а постоянны только PbCl^2 , BiCl^3 . Если BiCl^3 легко разлагается водою, то это свойство еще развито в PbCl^2 , который разлагается при накаливании водяным паром, а TlCl уже прочен. Талий труднее летуч, чем ртуть, но легче, чем висмут или Pb . Все это выражается следующими пропорциями: 1) $\text{Tl} : \text{Hg} : \text{Pb} = \text{Al} : \text{Mg} : \text{Si}$; 2) $\text{Tl} : \text{K} = \text{Pb} : \text{Ca}$; 3) $\text{Tl} : \text{Hg} = \text{Pb} : \text{Tl} = \text{Bi} : \text{Pb}$. Не должно забывать, что все эти отношения лишены произвола, основаны на отношении не одних качеств, но на отношении чисел, выражающих атомные веса. Так, пропорция $\text{Tl} : \text{Hg} : \text{Pb} = \text{Al} : \text{Mg} : \text{Si}$ выразится в числах так: $204 : 200 : 207 = 27 : 24 : 28$. $\odot$ Заменяв знак геометрической пропорции знаком арифметической пропорции (см. выше), мы получим в действительности остатки, а именно $204 - 200 - 207 = -27 - 24 - 28$, но, во-первых, нам с точностью неизвестны величины атомных весов, а, во-вторых $\odot$, нельзя и ждать вполне точных отношений, ибо нам не известна истинная функция, выражающая

зависимость свойств от атомного веса. Сверх того нельзя отрицать и того, что кроме крупных $\odot$ свойств, определяющих сходство и положение в системе, есть у элементов и самостоятельные, *индивидуальные* свойства, которые со временем, вероятно, и объяснятся при знакомстве с упомянутою выше функцией, и которые будут стоять в зависимости от тех кажущихся неправильностей в изме[171]нении атомных весов, какие ныне нам необъяснимы. Здесь <у периодического закона> должно ждать своего рода явлений пертурбаций, но ими не отвергается справедливость закона. Так, в рассмотренном примере пертурбационное явление составляет переход HgO и Hg^2O и переход Tl^2O^3 в такую же форму Tl^2O <так как судя по формам высших окислов, следует ожидать закисей неодинакового состава>. Эти закиси $\odot$ стоят между собою в таком же отношении по свойствам, в каком Cu^2O или Ag^2O находится в отношении к K^2O или Na^2O . Закись ртути подобна во многом окиси серебра, а закись талия окиси калия, но между солями HgX и TlX все же больше сходства как между собою, так и с AgX , чем у солей AgX и KX . Эти явления уже очень сложны, и я указываю на них для того, чтобы показать и на те дальнейшие задачи, какие вызывает на свет применение закона периодичности к системе элементов. Этот закон мне кажется невозможно упустить из виду при разработке химии, но я знаю, что он требует и дальнейшего развития.

Замечу еще, что изложение фактов химии для начинающих и их обобщение выигрывает весьма много от применения закона периодичности, как я убедился не только на лекциях в два последние года, но и при составлении изданного мною (на русском языке) курса неорганической химии, ныне уже оконченного. В основание его изложения я положил закон периодичности.

3. Применение закона периодичности к определению атомных весов мало исследованных элементов

В настоящее время для определения атомного веса элемента, дающего $\odot$ <только> немногие степени соединения с кислородом и

[172] т. п. и вообще не образующего разнообразных соединений, необходимо, кроме знания эквивалента (по отношению, например, к Н), еще определение физических свойств или простого тела (его теплоемкости), или его соединений (плотность паров, теплоемкость) или же открытие случаев изоморфизма. Эти приемы часто недостаточны или трудно достижимы, а потому атомные веса многих элементов [⊙] установлены на признаках, иногда очень шатких. Часто для этой цели руководствуются тем соображением, что многие энергические основания имеют состав RO (оттого окисям Ce, Yt, Di, La дают эту форму), менее резкие — состав R²O³ (оттого окиси урана дают эту форму [⊙]), кислотные окислы — состав RO², R²O⁵, RO³. Этот способ суждения оказался ошибочным, когда было доказано, что окись бериллия, основание, конечно, очень мало энергическое, имеет состав BeO, а ясно основные окиси тория и циркония состав RO². Впрочем, для убеждения в неверности этого суждения достаточно припомнить один тот факт, что высшие из кислородных соединений OsO⁴ и RuO⁴ обладают очень слабыми кислотными свойствами.

Несомненно, что основные и кислотные свойства окисей зависят не от одного количества атомов кислорода в окиси, а также и от свойств элемента, чему ясное подтверждение мы видели выше, излагая сущность закона периодичности. Элемент с атомным весом около 235, следующий за торием, <(двенадцатый ряд)> даже в своей окиси R²O⁵ должен быть основным. Потому многие формулы окислов, особенно редких, мало исследованных элементов лишены ныне оснований. Сюда относятся особенно In, Ur, Ce, La, Di, Yt, Er. Подлинных случаев [173] изоморфизма для них не наблюдалось, а если и есть некоторые отрывочные факты, то на них, как на изоморфизме окисей цинка (?) [⊙] и бериллия с глиноземом, нельзя основывать прочных суждений. Должно заметить вообще, что изоморфизм есть слабая опора для суждения об атомном составе, как видно из явлений гетероморфизма (Лоран, Дана) и из явлений, наблюдаемых Мариньяком. Не отвлекаясь теперь в эту обширную и весьма еще запутанную область, замечу, что и теплоемкость не только сложных, но и простых тел дает не всегда резкие результаты, а потому для суждения

об атомном весе остается только два прочных критерия: определение плотности паров многих соединений данного элемента и потом чисто химические критерии, основанные на сличении состава разных форм окисления, на открытии аналогий с хорошо известными элементами и т. п. Теплосодержание и изоморфизм являются только как вспомогательные. Для редких элементов, упомянутых выше, этих данных почти нет. Они дают (за малым исключением) нелетучие соединения, да и те исследованы недостаточно для суждения об аналогиях.

Здесь закон периодичности является на помощь делу как новая законность между химическими свойствами и атомным весом. Зная эквивалент и некоторые свойства элемента и его соединений, можно установить его атомный вес, признавая закон периодичности. [174] Если дан эквивалент E высшей окиси, образуемой элементом (т. е. состав окиси есть E^2O , хлористого соединения ECl), то, помножая его на 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, получим значения возможных для него атомных весов. Та из этих величин E^n будет истинный его атомный вес, которая будет соответствовать незанятому месту в системе и атомологическим отношениям элемента, ибо, судя по всему, что известно поныне, в одном месте системы находится всегда только один элемент и атомологические отношения элементов в существе очень просты.

Положим, что дан элемент, образующий одну, выше не окисляющуюся, не очень энергическую основную окись, в которой эквивалент элемента = 38 (надо не забыть, что в этом числе заключается некоторая, неизбежная погрешность). Спрашивается: какой его атомный вес или какова формула его окиси? Придав окиси состав R^2O , будем иметь $R = 38$ и элемент должно поместить в I группу. Но там на этом месте уже стоит $K = 39$, да судя по атоманалогии, основание такого рода должно быть и растворимое и энергическое. Придав окиси состав RO , атомный вес R будет = 76, но во II группе нет места для элемента с таким атомным весом, потому что $Zn = 65$, $Sr = 87$, да и все места элементов с малыми атомными весами в ней полны. Придав окиси состав R^2O^3 , будем иметь для R атомный вес = 114 и его должно отнести к III группе. В ней действительно есть

свободное место между $\text{Cd}=112$ и $\text{Sn}=118$ для элемента с атомным весом около 114. Судя по атоманалогии с Al^2O^3 и Tl^2O^3 , с CdO и SnO^2 , окись [175] его должна быть слабым основанием. Следовательно, можно сюда поставить наш элемент[⊙]. Придав <же> ей состав RO^2 , получим атомный вес $\text{R}=152$; но в IV группе нет места для такого элемента. Свободное место, соответствующее элементу с атомным весом 162, должно принадлежать такому, окись которого будет очень слабою кислотою, слабейшею, чем SnO^2 , но более энергической, чем PbO^2 . С атомным весом 152 есть свободное место в VIII группе, но элемент этого места, занимая средину между Pd и Pt , должен обладать такою совокупностью свойств, которую нельзя не заметить при изучении тела, и если ее нет в нем, то это место и этот вес атома ему и не подходит. Придав окиси состав R^2O^5 , получим атомный вес $\text{R}=190$, но в V группе нет места для такого элемента, потому, что $\text{Ta}=182$ и $\text{Bi}=208$, да и элементы этих мест кислотны в виде R^2O^5 .

Точно так же не подходят нашему элементу и составы окислов RO^3 и R^2O^7 , а потому единственный приличный для нашего элемента атомный вес есть $\text{R}=114$, а его окиси формула R^2O^3 .

Но такой элемент и есть *индий*. Его эквивалент по наблюдению[⊙] <Винклера=37,8>, следовательно, его атомный вес должен быть изменен (до сих пор признавали его=75, а окись за InO) в $\text{In}=113$, состав его окиси In^2O^3 , его атомологи из группы III суть Al и Tl , а из 7-го ряда Cd и Sn . Определим же по этим атомологам вероятные свойства индия, которые сравним с действительно наблюдаемыми.

Так как атомологи индия — Cd и Sn — легко восстанавливаются даже из растворов цинком и т. п., то [176] и индий должен получаться этим путем. Ag (из 7-го ряда, группа I) тугоплавче Cd , а Sb тугоплавче, чем Sn , то, судя по атомологии Ag , Cd , In , Sn , Sb , индий должен плавиться легче, чем Cd (он плавится при 176°). Ag , Cd и Sn [⊙] серовато-белого цвета — таков же должен быть и индий. Уд. вес Cd гораздо меньше, чем Ag , Sb немного меньше, чем Sn , а потому уд. вес индия должен быть между уд. весами Cd и Sn и

меньше их среднего. Оно так и есть: $Cd=8,6$; $Sn=7,2$, следовательно, уд. вес In должен быть менее 7,9, наблюдение дало 7,42. Так как Cd и Sn окисляются при накаливании, а на воздухе не ржавеют, то эти свойства должны принадлежать и индию, но в меньшей мере, чем Cd и Sn , ибо Ag и Sb еще труднее окисляются. Все это согласно с опытом, и того же суждения достигаем, сравнивая индий с Al и Tl . Так, например, уд. вес $Al=2,67$, $Tl=11,8$, среднее $=7,2$.

Перейдем теперь к свойствам окиси и реакциям солей. Индий, как его атомологи[⊙] относятся к нечетным «рядам»[⊙], а потому высшие окислы должны быть не резкими основаниями. Эти свойства в In^2O^3 должны быть менее резки, чем в CdO и Tl^2O^3 , но более ясны, чем в Al^2O^3 и SnO^2 . Оно так и есть. Окиси Al и Sn растворяются в щелочах и дают с ними определенные соединения, а окиси Cd и Tl нерастворимы, окись индия должна растворяться, хотя и не образует прочного соединения. Окиси Cd и Sn , Al , Tl тугоплавки, порошковаты, такова и In^2O^3 . Гидрат ее должен быть [177] студенист и бесцветен. Окиси Al^2O^3 , SnO^2 осаждаются весьма легко из соляных растворов углебаритовою солью, так должна осаждаться и In^2O^3 . Сероводород осаждает из кислых жидкостей Cd и Sn , должен осаждать и In . Все это согласно с действительностью.

Но вот факты и ненаблюдаемые или мало исследованные по сих пор, но о которых можно судить по атоманалогам. Индий должен дать обычным путем летучий индий-этил $InEt^3$, так как есть $CdEt^2$ и $SnEt^4$ *, и, судя по свойствам атоманалогов, он должен кипеть около 150° . Так как два атомолога индия Sn и Tl дают кроме высшей окиси еще и низшую, более основную, то, вероятно, и индий дает закись InO или In^2O , способную, однако, на воздухе переходить в окись. Вероятно, однако, что хлористый индий $InCl^3$ или In^2Cl^6 не будет в жару разлагаться с выделением хлора, ибо и $SnCl^4$ не имеет

* Кадмий-этил мало исследован, а достоин изучения по многим соображениям. Он должен, судя по атоманалогии с Zn и Hg , кипеть около 130° . Изучение индий-этила и таллий-этила должно пролить свет и на алюминий-этил, который, к сожалению, мало известен.

этой способности. Так как сернокадмиевая соль дает с сернокалиевой солью двойную соль состава $K^2Cd(SO^4)^2$, а алюминий дает квасцы $AlK(SO^4)^2$, то и индий, конечно, даст подобную им двойную соль, но будет ли она изоморфна с квасцами, судить еще нельзя *.

[178] Чтобы убедиться в справедливости вышеприведенного изменения в формуле окиси индия и в атомном весе индия, я определил его теплоемкость и нашел ее (0,055) согласно с тем выводом, который был сделан на основании закона периодичности **, но в то же время Бунзен, испытывая свой изящный калориметрический прием, также определил теплоемкость индия, и наши результаты оказались согласными (Бунзен дает число 0,057), а потому нет никакого сомнения в том, что путем применения закона периодичности есть возможность исправлять атомные веса мало исследованных элементов. Поэтому излагаю соображения, касающиеся и до других элементов, и замечу предварительно, что считаю уже не маловажным подтверждением справедливости закона периодичности даже самое то обстоятельство, что для *всех* ныне хотя сколько-либо известных элементов возможно было найти надлежащее место на основании применения нашего закона.

Прежде чем оставить индий, считаю не излишним заметить, что он, будучи спутником и до некоторой степени аналогом цинка и кадмия, помещается в системе подле них и стоит к ним в таком же отношении, как, например, Nb к Ti и Zr.

Строение соединений *урана* по сих пор возбуждает еще многие сомнения, хотя классическое исследование Пелиго и разъяснило важнейшие пункты истории этого элемента: Следуя за ним, окиси

* Обладая только малым количеством индия, [я мог произвести по сих пор только неполный опыт. Кислый раствор серноиндиевой соли в смеси с раствором пайного количества K^2SO^4 в эксикаторе по прибавлении спирта <над серной кислотой> дал шарики, состоящие из совокупности микроскопических кубов, о чем сужу не только по форме, но и по отсутствию двойного лучепреломления.

** Bulletin de l'Acad. des Sciences de St. Pétersb. <1870, 445>.©

урана дают формулу U^2O^3 , почему атомный вес $U=120$. При этом не только уран не находит надлежащего места в системе элементов ни по величине своего атомного веса (ибо все места в 7-м ряду от $Ag=108$ до $J=127$ уже заняты), ни [179] по своим свойствам, но и все известные его свойства не позволяют приписать ему такого веса атома. При некотором внешнем сходстве с железными металлами (существование UO , U^2O^3 , U^3O^4) уран отличается от них и тем, что имеет большой уд. вес (18,4), и тем, что дает летучий UCl^2 , и тем, что его окись образует только соли состава UOX , а не дает солей UX^3 , и тем, что при большем противу железа пае он восстанавливается с трудом, а его окись обладает менее резкими основными свойствами. Эти соображения заставляют думать, что величина атомного веса урана иная. Идя путем, рассмотренным для индия (при том эквивалент урана=40 и близок к эквиваленту индия=38), находим, что уран следует отнести к VI группе, то есть его окиси придать формулу UO^3 , и тогда атомный вес его $\odot$ будет $U=240$. Он тогда помещается в 12-й ряд, где уже стоит торий. Важнейшее сомнение, встречающееся здесь, есть то, что окись урана оказывается телом с большим содержанием кислорода $\odot$, какое мы привыкли видеть только у кислотных окислов. Но на это кроме соображений, приведенных в начале этой главы, должно заметить следующее:

1) Атомологи (четных рядов) урана суть: $Th=230$, дающий резкую основную же окись ThO^2 , и Sr , Mo , W , дающие, как и уран, окиси вида RO^3 , и в них, как во всех группах (см. гл. 1-ю), с возрастанием атомного веса возрастает и основной характер, кислотный же уменьшается. И действительно, в SrO^3 яснее все кислотные свойства, чем в MoO^3 или в WO^3 . Уменьшение кислотных свойств в MoO^3 и WO^3 видно уже из разнообразия многокислотных солей, образуемых этими кислотами, и из того, что они дают с фосфорною, кремневою, серною и т. п. кислотами ряд [180] солеобразных тел *. В ура-

* Отношение молибденовой и вольфрамовой кислот к фосфорной представляет некоторое подобие с отношением к ней окиси урана, наводящее на мысль подвергнуть эти три окисла сравнительному изучению по отношению к фосфорной кислоте. Об этом предмете см. мои «Основы химии» (т. II, стр. 581—585). $\odot$

новом окисле эти свойства еще менее развиты, но они еще существуют, как видно из нижеследующего.

2) Соли окиси урана с едкими щелочами выделяют осадок не гидрата окиси, а определенные ураново-щелочные соли, почему окиси урана и придают иногда название урановой кислоты. Состав щелочных осадков $R^2U^2O^7$ ($U=240$) совершенно такой же, как и двухромовых,[⊙] двумолибденовых и двувольфрамовых солей. Эти щелочные соли урана не отдают щелочи ни воде, ни кислотам.

3) Кислотный характер окиси урана виден и в том, что окись урана дает только соли вида UO^2X^2 , где X = кислотному остатку $\langle, U=240 \rangle$. Эти соли, с одной стороны, основные, а между тем они имеют ясно кислые свойства, а с другой — имеют характер кислотных ангидридов, подобны, например, WO^2Cl^2 , WO^2F^2 , MoO^2Cl^2 , чему доказательство видно в том, что вода разлагает не только UO^2Cl^2 , но даже и отлично кристаллизующуюся двойную соль $K^2UO^2Cl^4 \cdot 2H^2O$ *, и ее можно перекристаллизовать только при избытке HCl , чем и подобна TeK^2Cl^6 и т. п. соединениям кислотных хлорангидридов. [181] 4) Урановая окись дает отлично кристаллизующиеся двойные соли: например $K^4UO^2(CO^3)^3$, $KUO^2(C^2H^3O^2)^3$, $K^2UO^2(SO^4)^2 \cdot 2H^2O$ и т. п., и в этих характерных солях роль урановой соли, очевидно, кислотная (например, $2K^2CO^3 + UO^2CO^3$).

5) Кислотный характер самого урана виден из того, что хлористый уран UCl^4 ($U=240$) летуч и разлагается водою, то есть обладает свойствами кислотных хлорангидридов и подобен поэтому $MoCl^4$, $TeCl^4$, $SnCl^4$, $ThCl^4$.

В подтверждение необходимости и удобства предлагаемого изменения атомного веса урана приведу еще следующее.

Объем атома $Cr=7,6$, $Mo=11$, $W=10$, $U=\frac{240}{18,4}=13$, как и в других группах, с возрастанием атомного веса объем возрастает. Так, например, у K , Rb , Cs он возрастает сильно, у Ti , Zr , Th уже слабее, у Fe ,

* Вероятно, эта и многие другие соли окиси урана содержат воду как гидратную $U(OH)^4Cl^2 \cdot 2KCl$ или $U(OH)^4(Cl^2K)^2$.

Ru, Os еще слабее и т. д., «наконец,» объемы Cl, Br, J почти одинаковы.

Отношение $U : Th = Pb : Hg = Te : Sn$. Хотя эти элементы и разных групп (дают окислы разных форм), но хлористые соединения каждой пары одинаковы и по составу и по многим свойствам. Так, UCl^4 сходен с $ThCl^4$; $PbCl^2$ с $HgCl^2$, а $TeCl^4$ с $SnCl^4$.[⊙]

Соли закиси урана несколько «не» изоморфны с солями магнезии, как можно было бы ждать, если бы принять нынешний атомный вес урана и считать его аналогом железа. Это ясно видно из того, что с сернокалиевою солью закись урана дает двойную соль $UK^2(SO^4)^3 \cdot 2H^2O$ «(U=240)», [182] где на K^2 приходится $(SO^4)^3$, а не $(SO^4)^2$, как в солях магнезимальной группы.

При накаливании хлористого урана UCl^4 в струе водорода получается соль, содержащая более половины хлора, что объясняется возможностью образования UCl^3 (или U^2Cl^6) и что становится непонятным при допущении ныне применяемого пая урана (U=120), потому что из UCl^2 должно допустить образование мало вероятной формы U^2Cl^3 .

Реньо определил для закиси урана (считавшейся тогда еще за металл) теплостойкость=0,062. Если придать ей формулу UO (U=120), то частичная ее теплостойкость будет $136 \times 0,062 = 8,4$, меньше, чем частичная теплостойкость $ZnO = 10,1$ и $HgO = 11,2$, хотя пай урана и меньше пая ртути и больше пая цинка *. Если же пай урана удвоить, то формула закиси будет UO^2 и ее частичная теплостойкость будет =16,9, а тогда, как и следует быть, она более, чем у $MnO^2 = 13,8$ и $SnO^2 = 14,0$, но менее, чем у $PbCl^2 = 18,5$. Следовательно, определение Реньо говорит скорее в пользу формулы RO^2 , чем RO .

Предлагаемое здесь изменение в атомном весе урана, изменяя воззрение на природу его соединений, вызывает желание подвергнуть его соединения новым исследованиям, направленным для определения меры его сходства с Cr, Mo, W.

* В этом отношении сравни мои замечания о теплостойкости, помещенные в «*Основах химии*», т. II, гл. 3, мою статью в «*Журнале Русского Химического общества*», 1870 г., извлечение из нее в «*Zeitschrift f. Ch.*», 1870 <200>.⊙

Особенно важными кажутся мне следующие опыты*:

[183] 1) Определить теплоемкость металлического урана. Желая давно сделать это определение, я пытался, при содействии г. Бауэра, получить сплавленный уран, но у нас постоянно получался порошковый, а с этим последним я не решился делать определения по недостатку уверенности в его чистоте.

2) Определить плотность паров летучего хлористого урана.

3) Изучить точнее отношение его при накаливании к водороду.

4) Изучить соли закиси урана UO^{2+} и исследовать, не будут ли они изоморфны с соответственными солями ThO^2 , SnO^2 , ZrO^2 , TeO^2 ,

5) Сравнить кристаллические формы соответственных соединений UO^3 , MoO^3 , WO^3 . Особенно интересно изучить $\text{R}^2\text{UO}^2\text{F}^4$ (Carrington—Bolton), так как Мариньяк подробно изучил $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$.

6) Можно ждать существования растворимой (мета-) окиси урана, как существуют такие изменения молибденовой и вольфрамовой кислот. $\odot$

7) Весьма интересно было бы сравнительное изучение физических свойств соответственных соединений Cr, Mo, W и U, $\odot$ [184] потому что много сходства в составе и даже в окрашиваниях соответственных соединений замечается особенно между Cr и U ***.

Интерес дальнейшего изучения урана возрастает при нашем изменении его атомного веса еще и потому, что его атом оказывается

* Упомянув здесь и в других местах об опытах, которые следует, по моему мнению, сделать, руководствуясь законом периодичности, я не имею целью сохранить за собой одним приоритетное право сделать или закончить эти опыты. $\odot$

** Соли ее представляют отличный и довольно резкий спектр поглощения, допускающий открытие малых количеств урана и могущий руководствовать в работах с закисью урана, как показали первые мои опыты с этим веществом.

*** Этот факт, равно как и некоторые другие (сходство Pt с Pd, Nb с Ta и др.), заставляет думать, что кроме малых и больших периодов есть еще и четверные периоды, заключающие два больших периода. Если это так, то элемент VI группы 8-го ряда будет действительно средним между Cr и U, и тогда некоторые отличия между MoO^3 и CrO^3 и подобие первой с WO^3 еще более будут ясны.

тяжелейшим из всех известных элементов. Прилагаю еще сравнение формул урановых соединений при прежнем и новом весе его атома:

	U = 120	U = 240
Соед. недокиси:	U^2Cl^3 ; U^4O^3	$UCl^3(U^2Cl^6?)$; U^2O^3
» закиси	UCl^2 ; UO	UCl^4 ; UO^2
	$USO^4 \cdot 2H^2O$	$U(SO^4)^2 4H^2O$
	$K^2U^2(SO^4)^3 H^2O$	$K^2U(SO^4)^3 H^2O^\ominus$
Зеленая окись	$U^3O^4 = UOU^2O^3$	$U^3O^8 = UO^2 2UO^3^\ominus$
	аналог	аналог синей окиси молибдена
	$FeOFe^2O^3$	$MoO^2 2MoO^3$
Соед. окиси	U^2O^3 ; $UOCl$	UO^3 ; UO^2Cl^2
	$UO(NO^3) 3H^2O$	$UO^2(NO^3)^2 6H^2O$
	$< 2UONO^3 3H^2O >$	$< UO^2(NO^3)^2 3H^2O >$
	$U^2O^2(NH^4)^4(CO^3)^3$	$UO^2(NH^4)^4(CO^3)^3$
	$UO(C^2H^3O^2)H^2O$	$UO^2(C^2H^3O^2)^2 2H^2O$
	$U^2O^2(C^2O^4) 3H_2O$	$UO^2(C^2O^4) 3H^2O < \text{и т. д.} >$

Три элемента, содержащиеся в церите: *церий*, лантан и дидим — представляют и близкие эквиваленты (около 45) * [185] и много взаимного сходства, а потому для них определение атомного веса затруднительно. Невольно рождается мысль, что мы имеем здесь дело с элементами, подобными железной группе, тем более, что церий представляет много частных сходств с марганцем. Но эта мысль при ближайшем знакомстве с церитовыми металлами должна быть оставлена. Придав их обыкновенным окисям состав RO, получим для них атомные веса около 92, с которыми их нельзя вместить

* А именно эквиваленты $Se=46$ по определениям Герингера, Мариньяка, Германа, Бунзена и Раммельсберга и 45, 66 по Wolf. Для лантана Раммельсберг дает число 44,4, Zschiesche 45,1, Holzmann 46,3, Czumnowicz 46,8, Marignac 46—47, <Erk 45,1>. Для дидима Zschiesche 46,6 <— 48,1>, Hermann 46,7, Marignac 48 <, Erk 47,4—47,8>.

в VIII группу. Этого нельзя сделать и тогда, когда этим окислам придать формулу R^2O^3 (атомные веса будут около 138), не столько потому, что элементы VIII группы 8-го ряда должны обладать атомными весами (средними между Pd и Pt) около $\frac{105+195}{2}$, т. е. около 150, сколько потому, что известные свойства этих элементов не соответствуют свойствам недостающих членов VIII-й группы. Так, церитовые металлы трудно раскисляются, дают немногие формы окисления, обладают в своих обыкновенных окислах свойствами довольно резких оснований, не дают сколько то известно, таких характерных аммиачных и синеродистых соединений, как металлы VIII группы, словом, не суть их атоманалоги. Вот еще тому доказательство. Уд. вес $\odot$ церия по Вёлеру = 5,5. Если его обыкновенную окись счесть за CeO , то $Ce=92$, а потому объем атома = 17; если ее счесть за Ce^2O^3 , то $Ce=138$ и [186] объем атома = 25. Оба эти объема не могут удовлетворить VIII группе, где находятся элементы с гораздо меньшими атомными объемами. Придав обыкновенным окислам церитовых металлов состав RO , мы не находим для них места ни во II, ни в III группах, а потому должно, следуя примеру, предложенному при определении атомного веса индия, испытывать иные формы для окислов. В этом отношении рассмотрим сперва отдельно церий, а потом вместе лантан и дидим, потому что церий лучше изучен, чем его спутники, да и дает по крайней мере две основные степени окисления. Это значительно облегчает установление атомного веса $\odot$.

Принимая для Ce , как это делают ныне, атомный вес $Ce=92$, низшая, обыкновенная ясно основная окись или закись имеет состав CeO , а высшая, образующаяся при окислении и способная давать с кислотами соли, есть $Ce^3O^4=CeO \cdot Ce^2O^3$. Этот состав придают высшей окиси, утверждая, что есть еще окись Ce^2O^3 *, но такой ни разу не получали, и солей ее в отдельности нам также не известно. Раммельсберг, Герман, Holzmann, Zschiesche и другие получили, кроме простых солей окиси Ce^3X^8 , например желтую соль

* Попп и Герман говорят еще об окисях Ce^3O^5 и CeO^2 , но их показания не подтверждены другими исследователями (и отрицаются Эрком).

$\text{Ce}^3(\text{SO}_4)^4 8\text{H}_2\text{O}$, еще соли с различным содержанием закиси; их состав можно выразить формулой $\text{Ce}^3\text{X}^8 n\text{CeX}^2$, но нет достоверных фактов получения соли, содержащей более кислотных остатков, чем в Ce^3X^8 . Поэтому в настоящее время можно принять только две самобытные степени окисления церия CeO и [187] $\text{Ce}^3\text{O}^4 \langle (\text{Ce}=92) \rangle$. Отношение кислорода в обоих окислах $= 3 : 4$, а потому естественно придать первой состав Ce^2O^3 , а второй Ce^2O^4 или CeO^2 *. Тогда атомный вес церия должен быть принят за $\text{Ce} = 3 \times 46$, т. е. $= 138$, а при этом церий находит надлежащее место в системе в IV группе, как и должно быть, судя по новой формуле его высшей окиси. Тогда он помещается в 8-й ряд, и его атомологами будут из IV группы Ti, Zr и Th, а из 8-горяда Cs $= 133$ и Ba $= 137$ **. Переход от CeO^2 в Ce^2O^3 тогда должно сравнить с переходом TiO^2 в Ti^2O^3 , или еще лучше с переходом PbO^2 в Pb^2O^3 и PbO^{***} . Способность высшей окиси церия действовать как перекись тогда должно уподобить такому же явлению, замечаемому в PbO^2 , в Ti^2O^3 , в TeO^3 $\ominus$. Слабые основные свойства CeO^2 будут тогда объясняться тем, что она следует в IV [188] группе за TiO^2 , имеющей очень мало развитые основные свойства, и за ZrO^2 , в которой они более развиты. В ThO^2 , следующей за CeO^2 , эти свойства еще яснее развиты, как и следует, потому что атомный вес тория более, чем церия. Свойства резкого основания в Ce^2O^3 должны

* Допущение формул CeO^3 и CeO^4 , причем $\text{Ce} = 276$, мне кажется невозможным.

** При этом должно ждать, что пай церия будет определен выше, чем ныне, ибо ныне он очень близок к паю бария. Нельзя думать, что в определении последнего есть большая ошибка, а в пае церия можно ждать погрешность. Подмесь $\langle$ небольшая $\rangle$ Di и La, а равно и затруднения в анализе, указанные Мариньяком, $\langle$ а также трудность получить соединения закиси церия без примеси соединений окиси церия $\rangle$ могут оправдать незначительное возвышение атомного веса церия, какое можно ждать по закону периодичности, а потому в таблицах принят мною для Ce предварительный атомный вес 140.

*** Должно ждать, что и для циркония и тория (и для лантана) обыкновенные окиси будут восстанавливаться в $\langle$ низшие $\rangle$ основные закиси Th^2O^3 и Zr^2O^3 . Относительно последней я предполагаю произвести соответственные опыты, так как получил в последнее время значительное количество циркона из Ильменских гор $\langle$ (Сибирь) $\rangle$.

быть понятны из того, что и PbO^2 , Ti^2O^3 , TiO^2 , CuO , раскисляясь, дают $\odot$ резкие основания. Основные свойства окислов церия объясняются при указанном его положении в системе и тем еще, что он относится к четному ряду, следует за резко основными Cs и Ba. Атомология Ce с Ti, Zr, Th согласуется также и с тем, что эти элементы часто сопровождают во многих, правда редких, металлах друг друга.

Для убеждения в том, что отводимое для церия место действительно удовлетворяет его свойствам, привожу еще сличение известных для него самого и для его окиси удельных весов или объемов. Идя в четном ряду от I группы, мы встречаем элементы с бóльшим и бóльшим уд. весом, например, Rb, имеющий уд. вес 1,5, Sr — 2,5, Zr — 4,2. Уд. вес цезия не известен, но, судя по соображениям, $\odot$ «которые думаю сообщить позже,» он, вероятно, будет близок к 2,5; уд. вес Ba=3,6, а церия=5,5. Уд. объем Ti=«9,3», Zr=22, Ce=25, Th=30, значит здесь, как и в других группах, объем возрастает с увеличением атомного веса. Объем $\text{TiO}^2=20$, $\text{ZrO}^2=22$, $\text{CeO}^2=24$, $\text{ThO}^2=29$. То есть объем высших окисей здесь слабо, но правильно, возрастает с увеличением атомного веса, как это видим и в параллельном ряде $\text{SiO}^2=22$, $\text{SnO}^2=22$, $\text{PbO}^2=26$. [189] Хотя таким образом новое положение церия и удовлетворяет его химическим и физическим свойствам, но есть два обстоятельства, заставляющие искать подтверждения справедливости высказанного выше предположения об изменении пая церия. Во-первых, церий из формы CeO^2 очень легко раскисляется в Ce^2O^3 , что не свойственно, сколько то известно*, $\odot$ торию, высшему атоманалогу церия, а мы знаем (глава 1-я), что способность раскисляться более всего развита у высших членов группы. Второе обстоятельство, наводящее сомнение, состоит в том, что для элементов, имеющих эквивалент церия (в закиси 46, в окиси 34,5) или близкий к нему (таковы ведь и суть

* Нет повода думать, что такое явление было бы пропущено в тории, если бы было в нем очень резко, так как его исследовали Берцелиус, Хидениус и Делафонтен, и их показания согласны между собою. К сожалению, этот элемент по редкости своей мало доступен для исследования.

по закиси La и Di, а по окиси Yt), должно быть еще и иное место в системе. Потому-то я и считаю необходимым получить убеждение в справедливости атомного веса церия <точным> изучением его соединений. До сих пор я успел сделать только одно определение теплотемкости металлического церия, который был получен от г. Шухарда[⊙] в Герлице *. Число, полученное при этом для отобранных полуплавленных кусочков высушенного в водороде металла, показало, что теплотемкость церия[⊙] <меньше>, чем олова, и такая же, как металлического бария (также полученного от г. Шухарда), а именно = 0,050. Это число лучше согласуется с допущением нового атомного веса, чем старого, потому что: $0,05 \times 138 = 6,90$, а [190] $0,05 \times 96 = 4,80$, но единичность опыта заставляет желать его повторения, что я и предполагаю сделать со временем.

Что касается до дидима и лантана, то только первый из них дает кроме обыкновенной окиси еще бурую перекись, разлагающуюся в жару, не подходящую под формулу и не способную давать солей, а потому для них суждения об атомном весе должны быть основаны исключительно на обыкновенных соляных их окислах, эквиваленты которых (около 46) очень близки между собою, но за точность определения последних едва ли можно поручиться[⊙], — <особенно для дидима, так как не существует никаких признаков для определения примесей La и Yt, а может быть и Th, Er к солям дидима>. Основываясь на том, что эквиваленты обоих близки к 46, можно дать им три места в системе. Первое в III группе и 8-м ряде, следовательно, между Ba=137 и Ce=140?. Эквивалент этого металла должен быть $\frac{138}{3} = 46$ [⊙], то есть близок к наблюдаемому числу. Ошибку в определении можно ждать еще и потому, что в чистоте препаратов нет возможности убедиться чем-либо иным, как многократною кристаллизациею, а она, как известно, не всегда служит для отделения от изоморфных подмесей. Это место III—8 должно отвечать, судя по атоманалогии с Cs, Ba—Ce элементу, дающему ясное основание и мало летучие <хлористые> соли, что подходит под свойства

* Bulletin de l'Ac. des Sciences de St. Pétersb., 1870. <445>[⊙]

как дидима, так и лантана. Другое место, определяющее $\odot$ такие же свойства окиси, находится в IV группе в 10 ряде пред $Ta=182$ и в атоманалогии с $Ce=140?$ и $Th=231$. Этот элемент должен обладать атомным весом около 180, и в его окиси RO^2 эквивалент металла будет 45 — опять близкий к эквиваленту La и Di , [191] «(особенно La)». Третье «свободное» место есть еще в V группе в 12 ряде между $Th=231$ и $U=240$ для элемента, дающего R^2O^5 и обладающего атомным весом около 235, следовательно, эквивалентом около 49, но это место едва ли принадлежит одному из наших металлов, потому что эквивалент очень высок, и окись элемента, стоящего на этом месте, должна быть сравнительно слабым основанием, менее энергическим, чем ThO^2 , но более ясным, чем UO^3 , а в окисях лантана и дидима основные свойства развиты очень ясно, они и после прокаливании растворяются в слабых кислотах. Окись и металл этого места должны быть тяжелы, судя по свойствам атоманалогов и чего нет в окисях Di и La , уд. вес которых близок к 6,5. Поэтому я думаю, что La и Di принадлежат к двум первым упомянутым местам, то есть окись одного имеет состав R^2O^3 , а другого RO^2 , одна отвечает низшей, а другая высшей форме окисления церия. В неравенстве состава окисей лантана и дидима убеждают следующие данные: г. Мариньяк лично сообщил мне, что ни разу не встретил изоморфизма у соответственных солей La и Di ; «Watts получил из одного и того же раствора наряду друг с другом соответственные кристаллы сернокислых La и Di . Мариньяк» $\odot$ наблюдал для сернодидимовой соли иной состав, чем для сернолантановой; первая содержит $3DiSO^4 \cdot 8H^2O$, а вторая $LaSO^4 \cdot 3H^2O$, если окисям обоих металлов придать обычную формулу RO . При этом уже очевидно, что формула R^2O^3 более прилична для окиси Di , чем для окиси La , потому что необыкновенная формула сернодидимовой соли тогда превратится в $Di^2(SO^4)^3 \cdot 8H^2O$, а тогда, придав лантановой окиси [192] состав LaO^2 , получим для ее сернокислой соли состав $La(SO^4)^2 \cdot 6H^2O$. Если припомнить, что окиси разных формул Nb^2O^5 и TiO^2 (Мариньяк, Герман), WO^3 и Nb^2O^5 (Вёлер), V^2O^5 и CrO^3 сопутствуют друг друга, то сопутствие Ce^2O^3 , Di^2O^3 и LaO^2 не будет единичным фактом; их

взаимное нахождение можно уподобить сопутствию ZnO , CdO и In^2O^3 и т. п. Итак, можно думать, что атомный вес $\text{Di}=138$, что он относится к III группе, образует окись Di^2O^3 , а что атомный вес $\text{La}=180^*$, что он относится к IV группе и дает окись LaO^2 , но убеждение в этом можно получить только при дальнейшем, нарочно для того направленном, исследовании. Ныне мало фактов, и при изучении их исходили из предположения о составе окисей RO ; <после упомянутых изменений в формулах окисей> теперь, мне кажется, приобретается новый интерес в изучении соединений этих металлов.

Чтобы показать применимость предлагаемого мною изменения в атомных весах, приведу из работы Мариньяка [⊙] состав некоторых солей дидима, которые приобретают при новом пае бóльшую противу прежнего вероятность:

[193]	При прежнем	При новом атомном весе
Состав окиси	DiO	Di^2O^3
Гидрат	$\text{Di}(\text{OH})^2$	$\text{Di}(\text{OH})^3$
Oxysulfure	DiS^2DiO	$\text{Di}^2\text{O}^2\text{S}$
Хлористый дидим	$\text{DiCl}^24\text{H}^2\text{O}$	$\text{DiCl}^36\text{H}^2\text{O}(\text{Di}^2\text{Cl}^6?)$
Хлорокись	$\text{DiCl}^22\text{DiO}^3\text{H}^2\text{O}$	$\text{Di}^2\text{O}^2\text{Cl}^23\text{H}^2\text{O}$
Фосфорная соль	$\text{Di}^3(\text{PO}^4)^22\text{H}^2\text{O}$	$\text{DiPO}^4\text{H}^2\text{O}$
Серная соль	$3\text{DiSO}^48\text{H}^2\text{O}$	$\text{Di}^3(\text{SO}^4)^38\text{H}^2\text{O}$
» »	$\text{DiSO}^42\text{H}^2\text{O}$	$\text{Di}^2(\text{SO}^4)^36\text{H}^2\text{O}$
Основная соль	DiSO^42DiO	$\text{Di}^2\text{O}^2(\text{SO}^4)$
Двойные соли	$3(\text{DiSO}^4)\text{Am}^2\text{SO}^48\text{H}^2\text{O}$	$\text{DiAm}(\text{SO}^4)^24\text{H}^2\text{O}$
	$3(\text{DiSO}^4)\text{Na}^2\text{SO}^4$	$\text{DiNa}(\text{SO}^4)^2$
	$3(\text{DiSO}^4)\text{K}^2\text{SO}^42\text{H}^2\text{O}$	$\text{DiK}(\text{SO}^4)^2\text{H}^2\text{O}$.

* Ныне соли лантана можно иметь без подмеси дидима, руководствуясь указанием Гладстона <впервые наблюдавшего этот спектр,> о спектре поглощения солей дидима, и числа Zschiesche (45,09) и Раммельсберга (44,38) <и Эрка (45,1)> хорошо удовлетворяют лантану, потому что по ним $\text{La}=180,36$ и $177,52$ <и $180,4$ >.

Последние три соли представляют состав квасцов, хотя и содержат меньше воды. С глиноземом окись дидима разделяет и то свойство, что осаждается, хотя медленно, углебаритовою солью, даже на холоду [⊙]. Из последнего столбца очевидно, что, изменив формулу дидимовой окиси в Di^2O^3 , мы открываем в ней аналогию с Al^2O^3 . Энергичность основных свойств первой сравнительно со второю объясняется, по смыслу периодического закона уже тем, что дидим относится к четным и высоким рядам, а алюминий — к нечетным и низким рядам.

Сколько то известно, состав солей окиси лантана LaO^2 проще, чем дидимовых и подходит к предлагаемому изменению его атомного веса. Так, например, хлористому лантану LaCl^4 (а вероятно, La^2Cl^8 , ибо не летуч?) отвечает хлорокись $\text{La}^2\text{O}^3\text{Cl}^2$. Если формулы LaO^2 и CeO^2 верны, то соли, отвечающие этим окислам, будут, вероятно, изоморфны и представят сходство с солями тория и циркония. Особенно интересно бы произвести сравнительное исследование для ZrO^2 , CeO^2 , LaO^2 и ThO^2 двойных солей, [⊙] из коих многие хорошо кристаллизуются. [⊙] [194] Здесь должно ждать, если справедливы наши формулы, столь же характерных солей, как квасцы, и опыты этого рода я уже отчасти предпринял. [⊙]

Мне остается упомянуть еще об изменении в атомных весах *иттрия* и *эрбия* (а может быть, и тербия, если он существует), но история этих интереснейших элементов, особенно вследствие известного разноречия между Мозандером и Делафонтеном, с одной стороны, и Бунзеном и Баром, с другой, еще далеко не ясна и заслуживает разработки. Придерживаясь показаний <обоих> последних исследователей и считая эквивалент $\text{Yt}=30,85$ [⊙] (по Берцелиусу 32,1 и 35,0, по Рорр 34,0, по Делафонтену 32), а $\text{Er}=56,3$ (эрбий Делафонтена менее 39,68, по Бунзену это смесь), [⊙] но полагая по недостаточности изучения этих элементов, что в этих определениях есть некоторая погрешность, должно думать, судя по закону периодичности, что обе окиси имеют состав R^2O^3 и что оба металла относятся к III группе. А именно Yt должно отнести к 6-му ряду, т.е. есть поместить его в этом ряду вслед за $\text{Rb}=85$ и $\text{Sr}=87$, приняв $\text{Yt}=88$, а за ним тогда будут следовать $\text{Zr}=90$ и $\text{Nb}=94$. Поэтому выходит, что эквивалент иттрия

будет $=\frac{88}{3}=29,3$. Так как отделение от него Ce, La, Di?, Er? (а может быть и Tb <и Th>) до сих пор едва ли было полное, то наблюдение Бунзена и Бара можно считать довольно близким к этому числу. Такое положение иттрия, как ясно уже из применения закона [195] периодичности к предшествовавшим элементам, удовлетворяет ясным основным свойствам окиси его, нелетучести $YtCl^3$, составу сернокислой соли $Yt^2(SO^4)^3 \cdot 8H^2O$ (такой же, как у атомологического ему дидимия), нерастворимости фтористого соединения и др. Эрбий Бунзена и Бара, считая результаты наблюдений этих последних близкими к истине, вероятно относится к III группе к 10-му ряду, где за ним следуют La=180, Ta=182 и W=184, а потому должно думать, что атомный вес эрбия будет близок к Er=178, формула окиси Er^2O^3 , а потому эквивалент 59,3. Если число Бунзена (56,3) ниже этого, то тому можно видеть причину в подмеси иттрия. Для убеждения в верности этих изменений в атомных весах иттрия и эрбия недостает ныне даже и тех немногих данных, какие собраны для церитовых металлов, не известно ни плотности окисей <*>, ни отношений к окислителям и восстановителям, ни состава и форм двойных солей, а потому здесь больше, чем в каком-либо другом месте системы элементов, желательно появление новых исследований, для которых закон периодичности ☉ <дает путеводную нить> ☉.

Для того чтобы еще раз показать те приемы, которые должно применять, исследуя элементы на основании закона периодичности, я обращаюсь вслед за сим к определению свойств ныне еще неизвестных элементов. ☉ <Без периодического закона> мы не имели никаких поводов предсказывать свойства неизвестных элементов, [196] даже не могли судить о недостатке или отсутствии тех или других из них. Открытие элементов было делом одного наблюдения. И оттого-то только слепой случай и особая прозорливость и наблюдательность вели к открытию новых элементов. Теоретического интереса в открытии новых элементов

<* Данное Экебергом для окиси иттрия число 4,84 относится, вероятно, к нечистому веществу; однако оно соответствует периодическому закону, так как объемы $Sr^2O^2=49$, $Yt^2O^3=47$, $Zr O^4=45$).>

вовсе почти не было и от того важнейшая область химии, а именно изучение элементов, до сих пор привлекала к себе только немногих химиков. Закон периодичности открывает в этом последнем отношении новый путь ☉.

4. Применение закона периодичности к определению свойств не открытых еще элементов

Уже из предыдущего очевидно, что закон периодичности дает возможность судить о свойствах элементов, атоманалоги которых известны. Рассматривая таблицы (1-ю и 2-ю), выражающие периодические отношения элементов, видно, что ныне недостает некоторых элементов, которых можно ждать ☉, и я здесь опишу свойства некоторых на этих ожидаемых элементов, чтобы дать этим средство хотя со временем получить новое и совершенно ясное доказательство справедливости закона, выставляемого в этой статье. Знакомство со свойствами не известных еще элементов дает притом руководство для отысканий этих элементов, потому что указывает на реакции их соединений.

Чтобы не вводить в науку новые названия для ожидаемых элементов, я стану называть их по имени ближайшего низшего аналога из числа четных или нечетных элементов той же группы, прибавляя к названию этого элемента санскритские слова счета (эка, дви, три, чатур <и т. д.>). ☉ Так, неизвестные элементы из четных ☉ рядов I группы должно поэтому называть *экацезий* [197] $\text{Ec} = 175$, *двиезий* $\text{Dc} = 220$ и т. д. Если бы нам был бы не известен *ниобий*, то он был бы поэтому назван *экаванадием*. Эти названия ясно указывают аналогии, и они неудобны только для элементов 4-го ряда, потому что их нужно производить от названия элемента 2-го ряда, а этот типический ряд, как мы знаем (гл. 1-я), не представляет полного атоманалогического отношения с 4-м рядом. Впрочем, здесь только и есть один ☉ неизвестный элемент, а именно из III группы *экабор* Eb . Так как он следует за $\text{K} = 39$, $\text{Ca} = 40$, а за ним идут $\text{Ti} = 48$, $\text{V} = 51$, то его атомный вес должен быть близок к $\text{Eb} = 44$. Его окись должна иметь состав Eb_2O_3 и ☉ не осо-

бенно энергической, займет во всех отношениях средину между CaO и TiO_2 . В солях окиси экабора EbX^3 эквивалент металла будет $=\frac{44}{3}$, около 15, следовательно, не близок к эквивалентам известных по сих пор оснований, а именно между эквивалентами $\text{Mg} = 12$ и $\text{Ca} = 20$. В той же группе, как мы видели в предыдущей главе, должно поместить $\text{Yt} = 88?$, $\text{Di} = 138?$ и $\text{Er} = 178?$, но положение этих последних еще не прочно и они сами мало исследованы, а потому свойства экабора можно определять по его атоманалогам 4-го ряда Ca и Ti ; следовательно, случай, встречающийся здесь, более сложен, чем для других еще не известных элементов. Судя по тому, что Ca и Ti дают только по одной прочной на воздухе степени окисления, должно думать, что и экабор даст только одну прочную основную окись Eb^2O^3 . Она по свойствам своим должна представить такое же отношение к Al^2O^3 , какое видим между CaO и MgO , между TiO_2 и SiO_2 , следовательно, будет основанием более энергическим, чем глинозем, но, [198] однако, будет сходствовать с ним не только по формулам соответственных соединений, но и во многих случаях по свойствам. Так, например, сернокислая соль экабора $\text{Eb}^2(\text{SO}_4)^3$ не будет уже таким легкорастворимым телом, как $\text{Al}^2(\text{SO}_4)^3$, потому что сернокислая соль Ca менее растворима, чем у Mg . Так как Ca дает основание менее энергическое, чем Na , а TiO_2 — менее энергическое основание, чем Al^2O^3 , то и экаборовая окись Eb^2O^3 будет менее резким основанием, чем MgO . Поэтому во множестве отношений Eb^2O^3 займет средину между Al^2O^3 и MgO . Этим определяются многие ее реакции. Двибор, или иттрий, дает во всех отношениях более резкую основную окись, подобно тому как Sr дает более ясное основание, чем Ca , но все же, как между Ca и Sr , Ti и Zr существует большое сходство. так и между экабором и двибором (иттрием <?>) будет много сходного. Это показывает, что отделение экабора от иттрия, если этот последний действительно есть двибор и если экабор его сопровождает, будет затруднительно. Для этого необходимо будет прибегнуть к тонким, если можно так выразиться, различиям, например, к незначительному различию растворимости разных солей, к различию энер-

гичности оснований и т. п. Экаборовая окись, конечно, не будет растворяться в щелочах и едва ли выделит NH^3 из нашатыря. Ее угольная соль будет нерастворима в воде и осядет основною, судя по примерам солей MgO и Al^2O^3 . Соли будут бесцветны и будут давать студенистые осадки с KNO_3 , K^2CO^3 , HNa^2PO^4 и т. п. Сернокалиевая соль даст с $\text{Eb}^2(\text{SO}^4)^3$ квасцеобразную соль, но эта последняя едва ли будет изоморфна с квасцами. Немногие только соли экабора будут хорошо кристаллизоваться, и таких можно ждать только между двойными солями. Степень летучести EbCl^3 будет зависеть от того, какой частичный вес будет иметь эта соль: если EbCl^3 , то будет летуча, если Eb^2Cl^6 или высший, то нелетуча. ☉ Но вероятнее, что хлористый экабор будет труднее летуч, чем хлористый алюминий, ибо и TiCl^4 имеет высшую температуру кипения, чем SiCl^4 , и CaCl^2 труднее летуч, чем MgCl^2 . Но, однако, есть повод думать, что соли экабора будут еще настолько летучи, чтобы их можно было открыть спектральным путем. Хлористый экабор будет, конечно, телом твердым, безводным, будет разлагаться водою с выделением HCl легче, чем MgCl^2 . Так как объем $\text{CaCl}^2=49$, а объем $\text{TiCl}^4=109$, то объем EbCl^3 будет близок к 78, т. е. уд. вес будет близок к 2,0. Самая окись экабора ☉ будет неплавкий порошок, трудно, но растворимый после прокаливании в кислотах, и, вероятно, она будет еще сообщать воде щелочную реакцию, но таких кислот, как HCl , H^2SO^4 , HNO^3 насыщать в отношении лакмуса не будет. Удельный вес окиси будет близок к 3,5, т. е. объем ☉ будет около $=39$, потому, что объем $\text{K}^2\text{O}=35$, $\text{Cu}^2\text{O}^2=36$, а $\text{Ti}^2\text{O}^4=40$, $\text{Cr}^2\text{O}^6=72$ *. В виде простого тела экабор будет легким, нелетучим, тугоплавким металлом, трудно и только при нагревании и не вполне разлагающим воду, но растворимым в кислотах с отделением водорода. Плотность его будет около (вероятно, выше) 3,0, то есть ☉ объем около 15, потому что объем металлов в четных рядах, идя от I группы, постоянно уменьшается и объем $\text{K}=50$, $\text{Ca}=25$, а для Ti и V близок к 9, для Cr , Mn , Fe близок к 7.

* Окись двибора, а может быть иттрия, судя по такому же соображению, должна иметь удельный вес, близкий к 4,8 (см. предыдущее примечание)».

[200] Гораздо резче должны быть отличительные свойства двух недостающих элементов 5-го ряда, а именно из групп III и IV. Они стоят в этом ряду между $Zn=65$ и $As=75$ и представляют атоманалогию с Al и Si, а потому первый назовем *экаалюминием*, а второй *экасилицием*. ☉ Относясь к нечетному ряду, они дадут и летучие металлоорганические соединения и летучие хлористые соединения (безводные), но будут обладать более кислотными свойствами, чем их аналоги из 4-го ряда, то есть Eb и Ti. Самые металлы должны быть сравнительно легко получаемы восстановлением при помощи угля или натрия. Их сернистые соединения будут нерастворимы в воде, и Ea^2S^3 будет, вероятно, осаждаться сернистым аммонием, а EsS^2 , вероятно, будет давать с ним растворы. Атомный вес *экаалюминия* будет близок $Ea=68$, а *экасилиция* к $Es=72$. Удельные веса их будут близки к $Ea=6,0$, а $Es=5,5$, то есть объемы около $Ea=11,5$, а $Es=13$, потому что объемы $Zn=9$, $As=14$, $Se=18$. Того же результата достигнем, сравнивая объемы Al, In, Tl для Ea и Si, Sn и Pb для Es, потому что это суть их ☉ атоманалоги. Так, объем Si=11, Sn=16, следовательно, объем Es около 13. Вообще здесь известны атоманалоги во все стороны и, следовательно, есть возможность определить свойства с большею, чем для Eb, точностью. Эти определения будут понятны из того, что ☉ *экаалюминий*, дающий окись Ea^2O^3 , занимает средину, с одной стороны, между Zn и Es, с другой — между Al и In, а *экасилиций*, дающий окисел EsO^2 , занимает средину между Ea и As, с одной стороны, и между Si и Sn, с другой. Так как все эти отношения указывают на сходство, долженствующее быть между Ea и Eb и между Es и Ti, то я и [201] останавлиюсь только на *экасилиции*, указывая пункты сходства и различия его с титаном, чтобы кратче достигнуть желаемого уяснения свойств этих элементов.

Экасилиций будет восстанавливаться из EsO^2 и из EsK^2F^6 натрием, будет разве с трудом разлагать водяной пар, очень слабо будет действовать на кислоты и легче на щелочи. Он будет темносерым, трудно плавким металлом, окисляющимся при накаливании в трудноплавкую порошковатую окись EsO^2 . Эта последняя будет иметь уд. вес около 4,7, ☉ так как ее объем, судя по объемам SiO^2 и SnO^2 , будет

близок к 22. По виду, вероятно и по «кристаллической» форме *, $\odot$ по свойствам и изменениям она будет близка к TiO^2 .

Кислотные свойства и в $\text{TiO}^2\odot$ и в SnO^2 мало развиты, но еще ясны; таковы же должны быть свойства EsO^2 , и потому она будет более ясною кислотою, чем TiO^2 . В этом и других случаях дело уясняется из пропорции: $\text{Es} : \text{Ti} = \text{Zn} : \text{Ca} = \text{As} : \text{V}$. Значит, основные свойства окиси экасилиция будут еще слабее, чем в TiO^2 и в SnO^2 , но яснее, чем в SiO^2 . Поэтому должно ждать растворимости одного из гидратов EsO^2 в кислотах, но и легкой разлагаемости такого раствора с образованием метегидрата, нерастворимого в кислотах. Это и суть свойства TiO^2 . Но EsO^2 будет еще легче, чем TiO^2 , выделяться из кислых растворов, а из щелочных после TiO^2 . Нет сомнения, что [202] Es даст ряд двойных фтористых солей K^2EsF^6 , которые будут представлять случаи изоморфизма с такими же солями Si, Ti, Zr, Sn, и растворимость K^2EsF^6 будет, конечно, больше, чем «соответствующей» соли Si. Фтористый экасилиций, конечно, не будет уже газ, как не газообразны TiF^4 , ZrF^4 , SnF^4 , и причину этого, вероятно, должно искать, как и для этих последних, в полимерном измерении. Состав и частица фтористого кремния есть SiF^4 , а фтористого титана, вероятно, Ti^2F^8 . Но хлористый экасилиций EsCl^4 , конечно, будет летучею жидкостью, кипящею около (вероятно, ниже) 100° , потому что SiCl^4 кипит при 57° , а SnCl^4 при 115° . Это свойство доставит одно из средств практического отличия экасилиция от титана, потому что TiCl^4 кипит при 136° . В прочих же отношениях EsCl^4 будет очень сходен с TiCl^4 , то есть будет обладать свойствами кислотного хлорангидрида. Уд. вес EsCl^4 будет близок к 1,9 (при 0°), то есть объем — к 113, потому что объем $\text{SiCl}^4 = 112$, $\text{SnCl}^4 = 115$ (уд. вес $\text{TiCl}^4 = 1,76$). Одно из резких отличий экасилиция от титана будет состоять в том, что первый дает летучие металлоорганические соединения, например EsEt^4 , как их дают Si и Sn, а титан (из четного ряда) их не обра-

* Кокшаров описал $\odot$ ильменорутил как тело, сходное с рутилом и обладающее, однако, плотностью 4,8, какую должна иметь окись экасилиция, тогда как обыкновенный рутил имеет плотность 4,2. $\odot$

зует. Судя по свойствам соединений Sn и Si, экасилиций-этил будет кипеть около 160° и будет иметь уд. вес 0,96. [©] Указанным свойством можно будет воспользоваться при отделении Es от Ti, Zr, Nb, [©] если он их сопровождает. Его, как и некоторые другие не открытые элементы, и следует, по моему мнению, прежде всего искать в тех еще недостаточно исследованных, но многочисленных и сложных по составу минералах, которые содержат три упомянутых элемента. Близость свойств Es и Ti [203] наводит даже мысль о том, что экасилиций мог быть не замечен при исследовании титаносодержащих веществ, хотя там и находится. Самые разноречия в определении эквивалента титана наводят на эту мысль. Розе *, Pierre ** и Demoly *** определяли вес атома титана, разлагая $TiCl^4$ водою и определяя хлор, причем, приняв $Ag=108$ и $Cl=35,5$, они получили числа:

Розе	от	48,08	до	48,48,	среднее	48,26
Пьерр	»	50,34	»	49,55,	»	50,0
Демоли	»	57,3	»	55,9,	»	56,8

Такое разноречие едва ли можно приписать одному различию и несовершенству приемов и можно думать, что оно зависит от примесей в хлористом титане. Притом, судя по закону периодичности, должно думать, что числа Пьерра и Демоли выше действительных, потому что атомный вес Ti должен быть немногим только выше, чем $Ca=40$, и меньше, чем $V=51$ и $Cr=52$. Число Розе $\langle Ti=48 \rangle$ поэтому должно считать более вероятным, а в хлористом титане других исследователей можно подозревать примесь, повышающую атомный его вес. Так как Es дает $EsCl^4$, сходную с $TiCl^4$, и так как атомный вес $Es=72$ более, чем для титана, то я и считаю полезным испытать хлористый титан, приготовленный из рутилов разных местностей, на содержание в нем экасилиция. Ни один сделанный по сих пор опыт не показал, однако, присутствия в $TiCl^4$

* Pogg. Ann. XV, 1829, 145.

** Ann. de Chim. et de Phys. (3), XX, 1847, 257.

*** Там же, XXII, 1849, 213.

вещества, ниже кипящего, чем при 135° . Сверх того, считаю необходимым обратить внимание на то, что [204] в титановых, цирконовых, ниобовых соединениях уже многократно открывали элементы, считавшиеся за новые, и некоторые исследования наводят на мысль, что при этом имели, может быть, дело с экасилицием. Герман, как известно, признает и по сих пор открытый им ильмений, хотя «позже» Мариньяк* и показал, что в тех колумбитах, где признавалась ильменовая кислота, есть только смесь титановой, ниобовой и танталовой кислот. В подтверждение показаний Мариньяка о том, что ильменовая кислота Германа есть только смесь ниобовой и титановой, можно привести и то, что эквивалент $\odot$ ильмения, определенный Германом $\odot$, занимает средину между эквивалентами титана $\left(\frac{48}{4}=12\right)$ и ниобия $\left(\frac{94}{5}=19\right)$. Но, однако, Мариньяку не удалось найти точного способа разделения титановой кислоты от ниобовой, и способ (различие растворимостей фторокалиевых солей), употребленный им, как он и сам утверждает, для этого недостаточен, а потому, несмотря на большую вероятность выводов Мариньяка, еще нет полной уверенности в справедливости его вывода, и потому я считаю излишним вновь повторить его исследование, тем более, что отделение титана от ниобия может быть произведено в виде хлористых соединений этих элементов, представляющих значительное различие температур кипения**.

[205] Из рассмотренных примеров очевидны способы, какими при посредстве закона периодичности возможно предсказывать свойства неизвестных элементов, и потому я не распространяюсь

* Archive des Sciences, 1866, Janv., et 1867, Août.

** Замечу еще, что по атоманалогии экасилиция с оловом и мышьяком мне кажется возможным отыскание его и в минералах, содержащих и сопровождающих эти элементы. Вёлер упоминает (Mineralanalyse, § 96), что от вольфрама, при обработке его царскою водкою и аммиаком, остается смесь ниобовой (до 2%) и кремневой кислот. Исследование этой ниобовой кислоты было бы очень интересно, так как показание Вёлера относится к тому времени, когда этот предмет еще не был достаточно обработан.

далее о свойствах недостающих элементов. Наиболее интересным было бы открытие следующих из них: эка- и двицезия $E_{sc}=175$, $D_{sc}=220$, эканиобия $E_{pn}=146$ и экатантала $E_{t}=235$ и аналогов марганца, например, экамарганец $E_{m}=100$, тримарганец $T_{m}=190$ *. Недостаток целого 9-го ряда и даже почти целого большого периода (начиная от $Se=140$), однако, едва ли должно приписать одной случайности, и может быть, что есть в природе элементов причины ☉.

При обсуждении вопросов, составляющих предмет этой статьи, рождается вопрос: конечно или бесконечно число элементов? Судя по ограниченности и, так сказать, замкнутости системы известных поныне элементов, какие мы знаем, судя по тому, что в метеорных камнях, на солнце и звездах существуют те же элементы, какие мы знаем, судя по тому, что при высоком атомном весе сглаживаются кислотные свойства элементов, и обращая внимание на то, что большинство элементов с высоким атомным весом дают трудно окисляемые и тяжелые металлы, можно думать, что число доступных нам элементов очень ограничено, и если существуют [206] немногие новые тяжелые элементы внутри массы земли, то число и количество их очень ограничено.

5. Применение закона периодичности к исправлению величины атомных весов

Всякому известна судьба гипотезы Прута. ☉ Когда исследования заставили допустить для атомных весов дробные числа, когда Стас доказал, что при этом нельзя даже допустить и рациональных дробей, тогда даже, после блестящей критики Мариньяка, стало несомненным, что гипотеза Прута ушла чресчур далеко от фактов. Мне кажется, что нет даже и гипотетических оснований ее допущения. Соглашаясь даже с тем, что материя элементов совершенно

* Может быть, что Ru и Os занимают эти места, если высшие их окислы окажутся содержащими R^2O^7 , а не RO^4 , но тогда недостает истинных аналогов железа. Сравнительное изучение OsO^4 и Mn^2O^7 было бы очень желательно.

однородна, нет повода думать, что n весовых частей одного элемента или n его атомов, давши один атом другого тела, дадут n же весовых частей, то есть, что атом второго элемента будет весить ровно в n раз более, чем атом первого. Закон постоянства веса я считаю только частным случаем закона постоянства сил или движений. Вес зависит, конечно, от особого рода движения материй, и нет никакого повода отрицать возможность превращения этого движения в химическую энергию или какой-либо другой вид движения, *когда образуются атомы элементов*. Два явления, ныне наблюдаемые: постоянство веса и неразлагаемость элементов — стоят поныне в тесной, даже исторической связи, и если разложится известный или образуется новый элемент, [207] нельзя отрицать, что не образуется или не уменьшится вес. ☺ Этим способом есть возможность до некоторой степени объяснить и различие в химической энергии элементов. Высказывая эту мысль, я желаю только показать, что есть некоторая возможность примирить заветную мысль химиков о сложности элементов с отрицанием гипотезы Прута. Гипотеза Прута в практическом отношении страдает тем, что сразу касается малых чисел. В наших обыкновенных определениях атомных весов есть часто разноречия, достигающие до $\frac{1}{5}$ доли атомного веса, до 5—6 целых, а гипотеза Прута говорит прямо о долях единицы. Так, выше для титана мы видели разноречия от 57 до 48. В практическом и теоретическом отношении, конечно, гораздо важнее найти руководящее начало для открытия грубых погрешностей в определении атомных весов, получить понятия о крупных числах, и если для них откроется истинная законность, нет сомнения, что откроется со временем законность и для более точного, детального теоретического определения величины атомных весов. В той форме, какая свойственна ныне закону периодичности, он может служить к открытию грубых неточностей в определении атомных весов, и мы видели тому пример в титане, а далее будут приведены еще два других более резких примера, но для точного исправления величин атомных весов необходимо подвергнуть сравнительному <и точному> изучению индивидуальные свойства элементов, производящие пертур-

бации в правильном изменении величин атомных весов. [208] Существование этих индивидуальных свойств было уже выше указано, да и само по себе явственно, а отсутствие точной правильности в изменении атомных весов видно из сличений двоякого рода.

Во-первых, из того, что разности в величине атомных весов соответственных членов разных групп и рядов далеко в пределах погрешностей опыта не одинаковы. Так, атомные веса Na и Li разнятся около на 16 или, короче, $\text{Na} - \text{Li} = 16$, а между тем разность $\text{Mg} - \text{Be} = 14,6$, разность $\text{K} - \text{Na} = 16$, а разности $\text{Ti} - \text{Si} = 20$, $\text{V} - \text{P} = 20$. Разности $\text{Pt} - \text{Pd} = 91$, $\text{Au} - \text{Ag} = 89$, $\text{Hg} - \text{Cd} = 88$, $\text{Pb} - \text{Sn} = 89$, $\text{Bi} - \text{Sb} = 86$. Едва ли можно думать, что это постепенное уменьшение разности есть дело одного случая. Скорее можно думать, что отношение между Pt и Pd не совершенно одинаково отношению Bi к Sb, а потому и разности не одни и те же. Есть в Bi и Sb ряд индивидуальных отличий, которые и стоят в зависимости от индивидуальных, малых разностей в величине атомных весов.

Второе доказательство в пользу того, что периодические разности действительно не одинаковы, дают точные исследования атомных весов щелочных металлов и галоидов, произведенные Стасом.

Полагая $\text{H} = 1$ и $\text{O} = 15,96$, имеем:

$\text{Li} = 7,004$	} разность	15,976	$\text{Cl} = 35,368$	} разность	44,382
$\text{Na} = 22,980$			$\text{Br} = 79,750$		
$\text{K} = 39,040$			$\text{J} = 126,533$		
		» 16,060		»	46,783

Итак, необходимо признать в величинах [209] атомного веса элементов сходство или близость разностей для соответственных членов и *индивидуальные отступления*, делающие эти разности не совершенно одинаковыми. Точно так же необходимо различать у элементов общие их свойства, находящиеся в периодической зависимости от атомных весов (например, способность давать известные формы окисления — это свойство само по себе периодически), и индивидуальные свойства, зависящие от упомянутых выше *отступлений*. ☉ ☉

Так как ныне самая зависимость (функция) нам неизвестна, известно только одно ее свойство — периодичность, то *ныне* и нет возможности определить величину этих *отступлений*, а потому нет возможности исправить величины атомных весов в точности, можно только указать узкие *пределы*, в которых должна находиться величина атомного веса данного элемента.

Так, *теллур*, судя по закону периодичности, должен иметь атомный вес больший, чем $Sb=122$, и меньший, чем $J=127$, то есть Te должен быть близок к $Te=125$, потому что он занимает во всех отношениях среднее между ними атомологическое положение. Судя по тому, что $Ag - Cu=45$, $Cd - Zn=47$, $Sb - As=47$, $J - Br=47$, $Cs - Rb=48$, $Ba - Sr=50$, должно думать, что $Te - Se$ будет также близко к 47, ибо Te стоит между Sb и J , как Se между As и Br . А так как атомный вес $Se=78$ и он лучше изучен и легче очищается, чем Te , то определению его можно более доверять, чем определению атомного веса теллура, потому последний должен быть близок к $78+47=125$. ○ А между тем, Берцелиус дает для теллура в последнем своем определении [210] (определялось количество TeO^2 , образующейся при окислении Te азотной кислотой) числа, дающие следующий результат:

Считая $O = 15,96$,	Считая $O = 16$,
$Te = 128,13$	$Te = 128,45$
127,97	128,28
127,96	128,28

Hauer (определяя $\langle Br \text{ как } AgBr \text{ в } K^2TeBr^6 \rangle$) дает числа, согласные с этими, а потому обыкновенно признают атомный вес $Te=128$. Впрочем, первые определения Берцелиуса (1812) дают для Te число 116, а вторые (1818) 129, а потому уже рождается сомнение, для разрешения которого требуются новые опыты. Впрочем, для теллура весьма трудно подыскать такое соединение, которое легко было бы подвергнуть очищению и испытать его чистоту, чем и определяется, вероятно, существующая погрешность в определении его атомного веса.

Нельзя думать, что индивидуальные разницы теллура определили бы для него столь значительное (128—125) отступление от величины атомного веса, долженствующей принадлежать ему по смыслу закона периодичности, то я и предполагаю со временем определить вновь его атомный вес и получить понятие о мере применимости закона периодичности к исправлению величин атомного веса. ☉

Другой случай отступлений представляет Os, Ir, а может быть и Pt, Au. Эти элементы и в указанном здесь порядке (см. главу 1-ю) стоят <в системе> между W=184 и Hg=200, и действительно их атомные веса менее, чем Hg, и более, чем у W, но порядок их не надлежащий. Судя по тому, что Os сходен с Ru и Fe, а последние имеют меньший атомный вес, чем Pd и Ni, должно ждать, что Os будет иметь меньший атомный вес, чем Pt, и что иридий, стоящий между Pt и Os, будет иметь средний между ними атом[211]ный вес, а между тем, по данным Берцелиуса и Фреми, Os=199—200, Ir=197 и Pt=198. Должно ждать, исходя из Pt=198 *, что Ir будет иметь атомный вес около 197, а Os около 196—195, золото же около 199. Неточности в определении атомных весов платиновых металлов можно, впрочем, легко предположить не только потому, что они трудно отделяются друг от друга, но и потому, что соединения их, при посредстве коих определены их атомные веса, малопрочны и легко изменяются. Так, IrCl_4 и OsCl_4 легко теряют часть хлора.

6. Применение закона периодичности к дополнению сведений о формах химических соединений ☉

Когда открытие явлений металепсии преобразовало понятия химиков, тогда во всех химических реакциях стали видеть случаи замещения, и явились различные виды *типического* учения. Жерар склонен был видеть даже в реакциях соединения C^2H^4 с Cl^2 акт замещения H — <через> Cl и образования $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl} + \text{HCl}$. Все то, что не подходило под эти соображения, считалось молекулярным

* По Берцелиусу среднее 198, по Andrews среднее 197,88.

присоединением. Так, в предыдущем примере C^2H^3Cl и HCl образовали одно целое, как Na^2CO^3 с $10H^2O$.

Введя небывалую до тех пор простоту и стройность в суждения о химических явлениях, учение о типах подверглось, однако, участи предшествующих учений, потому именно, что облекло свои понятия в очень резкие формы [212] и пренебрегло целым громадным классом тех явлений, которые считаются за молекулярные присоединения.

Когда в 50-х годах развилось исследование металлоорганических соединений, где явления замещения и присоединения * одинаково хорошо развиты, тогда обратили на последнее должное внимание, и Франкланд, Кагур и другие ввели в науку представление о пределе химических присоединений. Эти соображения были приложены и к соединениям углерода**. Родившиеся тогда понятия о *пределе*, о *насыщенных соединениях*, о способности ненасыщенных соединений к явлениям присоединения, в комбинации с представлением о замещениях, удовлетворяют, по моему мнению, и по сих пор самым сложным задачам, представляющимся в наше время при химическом исследовании. Но в своей первоначальной форме, лишенной всего гипотетического, учение о пределе не получило права гражданства в науке, судьбы которой всегда заставляют из важнейших открытий эпохи создать <сначала> резкие, крайние формы учения. Таково, по моему мнению, господствующее ныне учение об атомности (Werthigkeit, Valenz и т. п.) элементов. Купер, а потом Кекуле, а за ними и другие, исходя из сличения предельных [213] водородистых и хлорных соединений, признали элементы способными удерживать только определенное число эквивалентов всяких других элементов, и не остановившись на этом, <названные исследователи и особенно их последователи> сочли воз-

* Различия явлений замещения и присоединения, по смыслу унитарного учения и на основании изменения физических свойств, были рассмотрены мною в Bulletin de l'Ac. des Sc. de St. Pétersburg, 1858.

** Между прочим, в моей статье «Essais <d'une théorie> sur les <limites>». Там же, т. V, 1861»

можным определение при посредстве этого допущения связи элементов в частице. Каждому известны те поразительные результаты, каких при этом достигли в изучении явлений изомерии. Но не должно забывать, что и все другие ныне отвергнутые учения имели блестящие периоды своего господства. То, что открыли электрохимики, стало еще понятнее при типическом представлении. А то, что открыто между изомерами, совершенно ясно и без учения об атомности и связи элементов частию сродств, чему простое доказательство видно в том, что случаи изомерии в ароматических и других соединениях были найдены и правильно поняты без применения вышеуказанного учения, при одном ясном представлении о замещениях.

Приведу здесь несколько соображений, которые говорят против различных видов учения об атомности $\odot$.

1) Это учение опирается и не может никак обойтись без деления всех химических соединений на *атомные* и *молекулярные*. Оно касается только первых и оставляет без внимания и обобщения последние. Такое, правда давно господствующее, деление не имеет никакой прочности, условно и искусственно. Являлись попытки считать за молекулярные соединения даже нашатырь и пятихлористый фосфор. Нет ни одного признака, могущего разграничить эти два [214] разряда соединений. Содержание целых, отдельно существующих частиц, неспособность переходить в пар, малое изменение химических реакций после соединения и тому подобные признаки, никак не достаточны, потому что по ним и даже и $\text{PtCl}^4(\text{PtCl}^2 + \text{Cl}^2)$, KClO^4 и тому подобные можно счесть за молекулярные соединения. Если же, как это и есть в действительности, нет границы между молекулярными и атомными соединениями, то нет возможности утвердить, особенно на основании одних соединений с Н и Cl, атомности элементов. Так, PtCl^4 не есть предельное соединение. Оно может удерживать еще 2HCl и сверх того $6\text{H}^2\text{O}$ или $8\text{H}^2\text{O}$, и эти частицы могут замещаться. Форма кремнефтористого водорода SiH^2F^6 , столь часто повторяющаяся для многих элементов, должна показать на шестиатомность кремния, тогда как его должно по Н, Cl счесть четырехатомным. А для убеждения в том, что эта форма

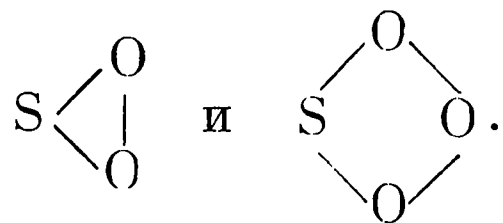
зависит не от содержания и особенности фтора, достаточно припомнить существование PtH^2Cl^6 и соли ей отвечающие, также двойные синеродистые соли.

2) Исходным пунктом для суждения об атомности элементов служат *водородистые соединения*, но из 63 элементов не более 17 соединены по сих пор с водородом, притом он дает только по одному соединению с одним атомом элемента, тогда как другие элементы, даже хлор, способны давать по несколько, а потому судить по водороду о соединениях с другими элементами, по крайней мере, очень не практично. Даже углерод дает с водородом только CH^4 , не образует CH^2 , тогда как с кислородом дает и CO^2 и CO . Существование частиц [215] SnCl^2 и SnCl^4 , HgCl и HgCl^2 , PCl^3 и PCl^5 и т. п. постоянно затрудняло последователей учения об атомности элементов и потому именно, что они исходят из водородистых соединений, являющихся только в форме единичного соединения.

3) С *кислородом* соединены все элементы, исключая фтор, его соединения преобладают в природе, отличаются наибольшею резкостью химических характеров, многие элементы дают многие соединения с кислородом, а для определения числа атомов присоединяющегося кислорода учение об атомности элементов не дает никакой законности, потому что признает его двуатомным и могущим вступить в каждую замкнутую частицу. Если дано тело RM , то в него может войти неопределенно большое количество кислорода; по смыслу этого учения образуется цепь: $\text{R—O—O—O}^n\text{—M}$. Лучший тому пример видят в сравнении KCl , K—O—Cl , K—O—O—O—Cl и K—O—O—O—O—Cl . Но в других случаях этого не допускают. CO^2 рассматривается иначе, здесь нет цепи. Непостоянство цепообразных соединений кислорода нельзя счесть за признак отличия, потому что и CO^2 разлагается, как и H^2O , Cl^2O , только при иных температурах. PtO^2 разлагается еще легче, чем KClO^3 , а между тем в этих соединениях признают различное сцепление кислородных атомов. Притом становится совершенно непонятным, почему KClO менее прочно, чем KClO^3 , и отчего длиннейшая цепь KClO^4 прочнее более коротких. Самое же существенное здесь за-

метить, что простой взгляд на дело указывает предел и для кислорода, как есть он для водорода и др., и притом такой же ограниченный. Для этого достаточно сравнить наивысшие кислородные соединения OsO_4 , KClO_4 , K_2SO_4 , K_4PO_4 , K_3SiO_4 . [216] Закон периодичности, указывая предел для присоединений кислорода, устраняет высказанный здесь важный недостаток учения атомности элементов.

4) Наиболее последовательны те из адептов рассматриваемого учения, которые считают атомность коренным и потому *постоянным* свойством атомов. При этом часто утверждают, что в частице не бывает свободных сродств. Эти считают, что углерод везде четырехатомен, что азот всюду трехатомен и т. д. Но и они должны были уступить фактам, и большинство считает ныне атомность за *изменчивое* свойство элементов. В сущности, допустившим изменчивость атомности, уже отвергли ее, она стала не чем иным, как учением об числе эквивалентов, содержащихся в атоме: как эквивалент элемента изменяется по закону кратных отношений, так меняется и атомность. Если признать атомность изменчивым свойством, если принять, что часть сродств элемента скрыта (latent) в большинстве случаев, то надо отказаться от определения ее величины. Серу давно считали двуатомною, да оно так и следует, исходя из SH^2 , SHK , SK^2 , SCl^2 , а потому SO^2 и SO^3 были признаваемы за цепеобразные соединения



При этом было совершенно не понятно то общеизвестное и чрезвычайно резкое сходство, какое существует между SO^2 и CO^2 , потому что последней дали иное строение. Однако аналоги серы <Te и Mo> дают TeCl^4 , MoCl^4 , да и для нее открыли SEt^3J , а потому сочли серу 4-атомною. Но существование WCl^6 , SO^3 заставляет считать серу и шестиатомною. [217] Точно так же Cl должно счесть семиатомным, а тогда где же ручательство в том, что и водород и кислород не многоатомны? Допустив изменчивость, свободные сродства и скрытую атомность, уже положили начало падению этого учения ☹ и основные положения этого учения утратили почву. ☹

5) Потеряв с допущением изменчивой атомности достоинство строгой научной системы, сделавшись схематическим выражением понятия об эквивалентах, учение, разбираемое нами, могло бы оставаться в науке как наглядное представление для изложения учения о формах химических соединений, если бы к нему не при-мешивали представления о *связи* элементарных атомов в частице частью сродств, свойственных атомам. Эта часть учения об атомности не может быть согласована с гораздо более прочными представле-ниями о строении вещества и о законах притяжения, а потому должна быть совершенно отвергнута. Атомы в частице должно пред-ставить находящимися в некотором подвижном равновесии и дей-ствующими друг на друга. Вся система связывается силами, при-надлежащими отдельным частям, и нельзя представить, чтобы неко-торые две части целого находились в зависимости от третьей части и не влияли бы друг на друга, особенно если все, что мы знаем об этих двух частях, указывает на их постоянное и ясное <химическое> взаимодействие. Пока принимают, что в CN^4 углерод есть единствен-ная связь для <4-х> атомов водорода, то еще нет ничего поразитель-ного, но когда один водород заменится хлором, то оно является, ибо нельзя думать,^o чтобы связующим для водородов и хлора < (H^3Cl) > [218] остался один углерод, чтобы притяжение Н к Cl не участвовало ни во время реакции, ни после нее. Этого нельзя допустить уже и потому, что хлор весит почти в 3 раза более, чем самый углерод. Если посредством так называемой связи элементов желают условно выразить только одно их распределение в пространстве, если в приведенном примере желают показать, что хлор занимает то же место, находится в тех же отно-шениях к углероду и прочим элементам, как и водород, то ничего не говорят более, чем то, что было сказано при самом открытии металепсии. Я слышал не раз уподобление многоатомного элемента солнцу, а связанных с ним элементов планетам. Но это сравнение разрушается тем, что система остается прочною при замене одной планеты другою, масса которой превышает самую массу солнца.

«Последователи учения об атомности могут предположить, что химическое притяжение в отличие от общего притяжения зависит не от массы, но только от атомности элементов; но так как периодический закон указывает на строгую зависимость между атомностью и массой атома, то возможность такого допущения полностью исключается, и имеется основание для признания, что химическое притяжение, как всякое другое, отчасти обусловлено и массой.»

Добавлю еще следующее. Учение об атомности ведет свое начало от изучения органических, углеродистых соединений и к ним оно прилагается с удобством. Эта применимость учения об атомности элементов к объяснению строения углеродистых соединений происходит оттого, что: [219] 1) Углерод и с водородом, и с кислородом соединяется одинаковым числом эквивалентов, образуя в пределе CH_4 , CO_2 , CCl_4 . У элементов всех других групп (см. таблицу 2-ю) дело иначе. В V группе элементы дают RH_3 и R^2O_5 , то есть по отношению к водороду их атомы трехатомны, по отношению к кислороду пятиатомны. В VI группе элементы двуатомны по водороду и шестиатомны по кислороду и т. д. 2) Углеродистые соединения сами по себе, сколько то известно, не дают и таких так называемых молекулярных соединений, какие образуются многими другими элементами. Если щавелевая кислота соединяется с водою, образуя $\text{C}^2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то это соединение подходит под тип гидратов, ибо отвечает C^2H_6 , в котором все водороды заменены водяными остатками $\text{C}^2(\text{OH})_6 = \text{C}^2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отличая здесь кристаллизационную воду от остальной части воды, мы только выражаем тот известный факт, что при одном атоме углерода не удерживается прочно более одного водяного остатка. ☉ Отсутствие в углероде способности давать так называемые молекулярные соединения особенно видно при сравнении его с кремнием, столь аналогичным углероду. Кремний дает, так же как и углерод, в пределе SiH_4 , SiO_2 , SiCl_4 ; заменяя часть углерода, образует тела таких же во многих отношениях свойств, как и чисто углеродистые, как видно из прекрасных исследований Фриделя и Ладенбурга, а между тем оба элемента резко различаются способностью к молекулярным соединениям. Хло-

ристый кремний, как и TiCl_4 , BCl_3 , PCl_5 , SCl_2 и тому подобные, соединяется с другими хлористыми соединениями и образует довольно прочные тела, а в хлористом [220] углероде этой способности вовсе нет, сколько то ныне известно *. Способность кремния давать молекулярные соединения видна сверх того не только в том, что он образует SiH_2F_6 , гидраты SiO_2 , каких нет для CO_2 , но даже и в самых свойствах кремнезема. Это заслуживает некоторого объяснения. Сравнивая соответственные соединения углерода и кремния, можно заметить постоянно, что кремниевое соединение *кипит ниже (или редко при тех же температурах) и имеет больший или равный объем* (два явления, стоящие в тесной взаимной связи), *чем соответственное углеродное соединение*: ☉

	Объем частицы	Температура кипения		Объем частицы	Температура кипения
CCl_4	94	76°	CHCl_3	78	60°
SiCl_4	112	57°	SiHCl_3	84	34°
$\text{CEt}_4 = \text{C}^9\text{H}^{20}$	—	около 120°	$\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$ **	186	158°
$\text{SiEt}_4 = \text{SiC}^8\text{H}^{20}$	—	150°	$\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$	201	160°
CaCO_3	37	—			
CaSiO_3	41	—			
(волластонит)					

Должно думать, что и в остальных случаях будет то же. Но, сравнивая CO_2 с SiO_2 , видим противоположное. Температура кипения кремнезема для нас неизмеримо высока, а в связи с тем объем гораздо меньше, чем у жидкого или твердого угольного ангидрида. Объем CO_2 близок к 44, а объем SiO_2 (аморфного) = 27. Это [221] <противоречие> можно объяснить только тем, что кремнезем полимеризовался, то-есть в его частице содержится Si^nO^{2n} , потому что при явлениях

* Это обстоятельство считаю столь важным, что предполагаю изучить его в подробности, что и задерживает меня в изложении статьи о молекулярных соединениях. ☉

** Эфир Бассета.

полимеризации всегда совершается сжатие и повышение температуры кипения *. А полимеризовать способны только те вещества (достаточно примеров CH^2 , C^2H^2 , C^5H^8), которые способны к дальнейшим соединениям, потому что полимеризация есть не что иное, как соединение однородных частиц. Следовательно, и самое отличие свойств кремнезема от свойств CO^2 указывает на свойство кремния к таким сложным соединениям, каких не дает углерод.

Поэтому углерод резко отличается по своим основным свойствам от большинства остальных элементов, и многие выводы, верные для его соединений, будут не применимы к другим элементам, как видим этому доказательство в неприменимости представлений о постоянной атомности к соединениям других элементов, хотя это представление не находит опровержения в применении к изучению органических соединений.

Устранив из учения об химической структуре соединений, основанной на атомности элементов, все то, что несогласно с механическим учением о строении тел, и все то, что относится до одного углерода, мы получим в остатке только то, что дало учение о замещениях и о пределе. Непрочность учения об атомности видна, по моему мнению, уже из того, что оно не дало ни одного общего закона, не основалось на чем-либо прочном. Присовокупляя к [222] полученному таким образом остатку то, что дает закон периодичности, мы получаем следующее общее представление о *формах химических соединений*.

Если три основных положения, дающих прочность всем соображениям о строении химических соединений. Вот опыт их формулирования:

1) Принцип *замещений*: всякие две части одной частицы <при ее делении на две части> эквивалентны (т. е. способны замещать друг друга) между собою. Этот принцип можно уподобить тому, что действие равно противодействию. ☉ Это начало механического

* Допущение полимеризации объясняет и другие свойства кремнезема. «Основы химии», т. II, гл. XVII. ☉

сохранения <и> равенства сил. Оттого H^2 и O эквивалентны; HO эквивалентно H , CH^3-H , CH^2-H^2 , $C-H^4$, $Cl-H$, $K-Cl$, и потому, и $K-H$, NH^2-H , NH^4-Cl или H или K и т. д. Этим <в большей мере обобщается> явление замещения, гомологии и т. п. $\odot$.

2) Принцип *предела*: по крайней мере одна из частиц, происшедших от распада другой частицы, может соединяться с количествами элементов, эквивалентных той частице, которая произошла вместе с нею. Оттого C^2H^4 , происходящий из C^2H^6O при выделении частицы воды H^2O , может соединяться с Cl^2 , ибо Cl^2 эквивалентно воде, с HCl и т. п. Этим принципом $\odot$ <полнее охватываются> явления, <при>соединений, образование предельных форм, тел, не достигших до предела, и т. п.

3) Принцип *периодичности*: высшие формы соединений элемента с водородом и кислородом, а следовательно, и с элементами, им эквивалентными, определяются атомным весом элемента и представляют периодическую его функцию. Этим принципом ограничивается раз [223] нообразие возможных форм; <он> требует $\odot$ еще дальнейшего изучения.

Привожу затем важные выводы <из этих трех принципов>.

Элементы соединяются с *водородом* только в одной из четырех форм:



В каждой из них возможно (до известного предела, определяемого природою элемента) заменить водород эквивалентным остатком другой формы.

Так, из CH^4 можно получить CH^3NH^2 , где N есть элемент, дающий форму RH^3 . В полученном теле опять возможно дальнейшее замещение, например CH^2ClNH^2 . От порядка замещений не зависят свойства тел, но они зависят только от того, в какой форме произошло замещение, а потому $CH^3NH^2=NH^2CH^3$, но CH^2ClNH^2 не одинаково, а только изомерно с CH^3NH^2Cl . Этим объясняются гомология и изомерия. Гомологи суть замещения водорода остатками предельной формы водородистого соединения того же элемента.

Так, CH^4 соответствуют гомологи:

$$\text{C}^n\text{H}^{2n+2} \begin{cases} \text{CH}^3\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3 \text{ и } \langle \text{ли} \rangle \text{ изомер } \text{CH}^3\text{CH}(\text{CH}^3)^2 \text{ и т. д.} \end{cases}$$

Фосфористому водороду отвечают гомологи:

$$\text{P}^n\text{H}^{n+2} \begin{cases} \text{PH}^3 \text{ (газообразный фосфористый водород)} \\ \text{PH}^2\text{PH}^2 \text{ (жидкий фосфористый водород)} \\ \text{PH}^2\text{PHPH}^2 \\ \text{PH}^2\text{PHPHPH}^2 \text{ и изомер } \text{PH}^2\text{P}(\text{PH}^2)^2. \end{cases}$$

Сероводороду отвечают гомологи S^nH^2 : SH^2 , SHSH , SHSSH и т. д.

Количество n достигает до различной величины сообразно природе элемента. Для С оно, по-видимому, беспредельно. Для N, сколько известно, $=1$, для Р едва ли более 4, для S $=6$. Последний случай показывает, по-видимому, [224] связь между величиною n и количеством атомов, входящих в частицу, потому что частица серы содержит S^6 , а потому, так как кислород дает O^2 и O^3 , то кроме O^2H^2 должно ждать O^3H^2 , но она будет еще менее прочна, чем O^2H^2 , ибо и O^3 мало прочно $\langle$ неустойчивее $\text{O}^2\rangle$.

Затем из упомянутых выше предельных гомологов могут образоваться неопредельные водородистые соединения отнятием частиц водорода H^2 . Так, из P^4H^6 чрез отнятие 2H^2 образуется P^4H^2 (твердый фосфористый водород). Так, из $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ происходят $\langle$ ряды $\rangle$ C^nH^{2n} , $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$. . .

До сих пор наше представление отличается от того, какое имеют последователи учения об атомности, только по внешности, а по существу оба сходны, потому что дело касалось водорода и его соединений. Но затем наступают коренные различия. Заметим, однако, что водородистые соединения, а особенно гомологи и неопредельные, образуются только весьма немногими элементами и известны в большом количестве поныне только для углерода.

Кислород, соединяясь с элементами, дает с ними одну из следующих $\odot$ для каждого элемента форм:



и, кроме того, образует часто и другие низшие формы соединения. К числу последних принадлежит еще и R^4O , но нет элементов, для коих эта форма была бы высшею.

Судя по воде, эквиваленты водорода и кислорода суть H^2 и O , а потому водородные формы RH, RH^2, RH^3, RH^4 эквивалентны четырем первым низшим кислородным формам.

[225] Сумма эквивалентов водорода и кислорода, присоединяющихся порознь к одному атому элемента, не превышает 8, а потому элементы, дающие RO^4 , не образуют водородных соединений. Те, которые могут давать R^2O^7 , образуют RH , те, которые дают RO^3 , образуют RH^2 , те, которые дают R^2O^5 , образуют RH^3 , и те, которые дают $\odot$ форму RO^2 , образуют RH^4 . Те элементы, которые с кислородом дают высшую форму R^2O^3 , до сих пор не соединены с водородом, ибо дополнительная водородная форма RH^5 не существует.

Итак, по мере возрастания способности к соединению с кислородом, уменьшается способность соединяться с водородом и обратно, а предельные высшие формы соединений обоих элементов суть RH^4 и $RO^4\odot$, а по эквивалентам воды RH^4 отвечает RO^2 .

Образование сложных кислородных солеобразных соединений определяется формами «простых» кислородных соединений, представляя, например, для гидратов, что O заменяется эквивалентными ему количествами $(HO)^2$ или H^2 . Так, из SO^3 образуются $SO^2(OH)^2$, $SO^2H(OH)$ и SO^2H^2 . Так, из CO^2 происходят $CO(OH)^2$, $COH(OH)$ и COH^2 . Дальнейшие явления этого рода замещений завлекли бы нас слишком далеко. Часть этих случаев будет разобрана мною впоследствии,* а часть понятна сама по себе.

Низшие формы соединений способны переходить в высшие возможные чрез прямое соединение или косвенными путями. Если R

* В статье о молекулярных соединениях. $\odot$

дает RX^n , а данная форма есть RX^{n-m} , то она способна перейти, соединившись с X^m или с эквивалентным количеством другого вещества, в предельную форму RX^n . Это не требует дальнейшего пояснения.

[226] Хлорные и вообще галоидные соединения в пределе отвечают кислородным соединениям (RO^2-RCI^1 , $R^2O^3-RCI^3$, $RO-RCI^2$), но часто образуют и неопредельные формы и тогда по форме часто отвечают водородным соединениям. ☉ Они никогда не превышают по форме кислородные соединения. Так, <для> TeO^3 нет соответственного $TeCl^6$, а есть соответственно TeO^2-TeCl^4 . Для иода нет соответственно $J^2O^7-JCl^7$, а есть соответственно $J^2O^5-JCl^5$. Для As^2O^5 нет $AsCl^5$, а для As^2O^3 есть соответственное $AsCl^3$. Вообще хлор, как и кислород, дает часто, кроме высших форм, отвечающих кислородным, многие низшие.

Способность многих (но не всех) элементов к образованию разных форм соединения не исчерпывается не только водородом, но даже и кислородом и высшими формами, ему отвечающими, особенно если в частицу входят более двух элементов. Целые частицы могут затем соединяться между собою и образовать высшие формы: полимеры и так называемые молекулярные соединения. Так, для Si форма SiX^4 , отвечающая SiO^2 , SiH^4 , $SiCl^4$, не исчерпывает всей способности кремния к дальнейшим соединениям, <ибо, кроме SiO^2 ,> он дает $SiO^2 nSiO^2$, $SiF^4 2HF$ и т. п. Так, Pt дает, кроме PtO^2 , $PtCl^4$, вообще кроме PtX^4 и PtX^2 , еще и $PtX^4 nA$, где A есть целая частица и здесь n чаще число четное, например $PtCl^4 2RCl$, $PtCl^4 8H^2O$, $PtCl^4 2HCl 6H^2O$, $PtX^2 2NH^3$, $PtX^2 4NH^3$, $PtCy^2 2HCy 5H^2O$, $PtCy^2 MgCy^2 7H^2O$ и т. п. Некоторые из подобных форм очень прочны, способны к двойным разложениям и повторяются для разнообразных элементов (например, форма RH^2X^6 для элементов, дающих RO^2 , где X есть галоид или галоидный остаток, например, SiH^2F^6 , PtK^2Cl^6 , TeK^2Br^6 , $ZrK^2(SO^3)^3$), [227] служат для характеристики элементов и их форм (например, форма квасцов, солей типа $RSO^4 7H^2O$, $RK^2(SO^4)^2 6H^2O$ и т. п.), а потому их должно изучать и обобщать, как и всякие другие формы, от которых они ничем существенным не отличаются.

В предыдущем я не стремлюсь выставить законченную систему и знаю, что высказанное требует исправлений и дополнений, но полагаю, что надежный путь сравнительного изучения, какого я старался держаться, скорее приведет нас к той цели, какую стремятся достичь химики. Смелые гипотезы часто очень нравятся нашему уму, часто временно ведут к успеху, но зато еще чаще приводят затем к ложным выводам, и само собою погибают, особенно если не опираются на законы, отыскание которых составляет ближайшую задачу научного движения. В предшествующем я старался опираться на законы замещений, пределов и периодичности и думаю, что эти законы должны лечь в основу всякого обобщения, касающегося образования разных форм соединений.

Сверх всего сказанного сделаю еще одно замечание и приведу один пример, поясняющие сущность моих мнений об этом предмете.

Ныне для характеристики элемента, кроме прочих данных, требуются два путем наблюдений, опыта и сличений добываемых данных: знание атомного веса и знание атомности. Закон периодичности, выставляя зависимость этих двух данных, дает возможность определить одно [228] из них, а именно так называемую атомность, при посредстве другого, то-есть атомного веса, а потому он определяет и формы химических соединений элемента, если это свойство приписывается учению об атомности элементов. «Закон периодичности идет несколько дальше, потому что он одновременно определяет такие кислородные формы, которые в учении об атомности остались без внимания.» Судя по атомным весам бора и алюминия, они суть аналоги и должны давать одинаковые формы соединений. Действительность это подтверждает, ибо единственные высшие окислы их суть B^2O^3 и Al^2O^3 . Возможные для них водородные соединения AlH^5 и BH^5 не существуют. Общая форма их соединений есть RX^3 , для них в отдельности нет формы RX^5 , даже гидраты не образуются в этой форме, а отвечают $R(OH)^3$, но, судя по возможности дальнейших соединений можно ждать тел, удовлетворяющих типу RX^5 . Такие тела действительно и существуют в виде так называемых моле-

кулярных соединений. Достаточно примера BNF^4 , чтобы убедиться в этом.

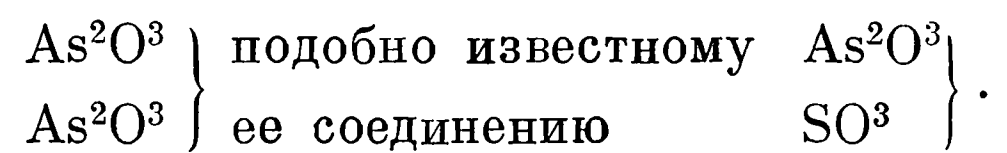
Обыкновенную октаэдрическую буру $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^75\text{H}^2\text{O}$ или $\text{NaB}^2\text{H}^5\text{O}^6$ можно представить отвечающею форме B^2O^3 , т. е. как $\text{B}^2(\text{OH})^5(\text{ONa})$, значит здесь форма BX^3 еще сохранилась. А способность октаэдрической буры еще соединяться с кристаллизационною водою и образовывать призматическую буру $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^710\text{H}^2\text{O}$ должно приписать не только свойству бора давать соединения формы BX^5 , но и свойству натрия, входящего в соединение, образовывать кроме $\text{Na}(\text{OH})$ еще $\text{Na}(\text{OH})3\text{H}^2\text{O}$, то есть NaH^7O^4 .

Способность формы BX^3 переходить в BX^5 проявляется в склонности BCl^3 соединяться с другими хлорангидридами. В лаборатории нашего Университета г. Густавсон недавно получил отлично кристаллизующееся соединение $\text{BCl}^3\text{POCl}^3$. [229] Эта же способность, как известно, существует и в Al , ибо он дает не только AlCl^3NaCl , $\text{AlCl}^3\text{POCl}^3$, но даже AlF^33NaF , а потому в этом я вижу причину возможности для AlCl^3 соединяться и с самим собою, то есть полимеризировать,



Из того, что бор дает BCl^3 , а алюминий Al^2Cl^6 , нельзя делать предположения о том, что их атомность различна. Последователи учения об атомности сравнивают Al^2Cl^6 с C^2Cl^6 и заключают из этого, что алюминий четырехатомен, но можно сказать с равным правом, что он 5-ти... n -атомен, ибо нет ни AlH^4 , ни AlO^2 . Предположить эти гипотетические тела даже вовсе нет никакого основания, гораздо естественнее представить, что может существовать AlCl^3 , как AlEt^3 , BCl^3 , BEt^3 . Полимерное изменение AlCl^3 в Al^2Cl^6 подобно полимерии S^2 и S^6 , CH^2 и C^2H^4 и т. п. Окись алюминия, вероятно, также полимерна, есть $\text{Al}^{2n}\text{O}^{3n}$ подобно тому как AsCl^3 отвечает не As^2O^3 , а As^4O^6 (наблюдение Мичерлиха). Как AsCl^3 соединяется с разными

другими хлорангидами, как As^2O^3 соединяется с разными ангидами, так она соединяется и сама с собою.



С.-Петербург, 1871. <август>⊙

(*Liebig's Annalen*, дополнительный т. VIII, вып. 2,
1871, стр. 133—229)

ЗАМЕТКА О ПЕРЕКИСЯХ *

[284] Понятие о перекисях лишено определенности, если к числу их относить не только H_2O^2 , Na_2O^2 , BaO^2 , но и MnO^2 , PbO^2 . Высшие степени окисления, особенно Bi_2O^5 , Tl_2O^3 , CeO^2 ($\text{Ce}=138$), даже CrO^3 , TeO^3 и другие обладают такою же способностью выделять хлор из HCl , как и MnO^2 , PbO^2 , но к числу перекисей их не относят. Ни в составе (припомним Na_2O^2 и KO^2), ни в отсутствии способности давать соли (Фреми получил из перекиси свинца соль PbK^2O^3), ни в каких-либо химических или физических особенностях нет у перекисей чего-либо отличительного.

Чтобы устранить эту неопределенность в понятии о перекисях, я предлагаю называть перекисями только те окислы, которые способны давать перекись водорода.^o Если воду рассматривать, как тип оснований и кислот, то перекись водорода есть тип перекисей. Основные и кислотные окислы часто дают в своих реакциях воду, вода вступает в такие же соединения как окислы этих двух родов, а потому она и считается для них типическим телом. Таково же должно быть отношение перекиси водорода к другим перекисям, а потому MnO^2 и PbO^2 не должно относить к числу их. Если воду считать отвечающею обыкновенному кислороду, то перекиси должно

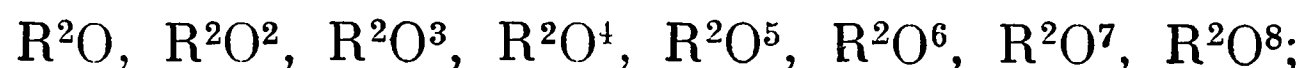
* Из лаборатории С.-Петербургского университета.

сблизить с озоном. Поэтому все окислы должно разделить на два разряда:

1) *Соляные окислы*, способ- { основные, например . . . Na_2O , BaO .
ные давать соли (кислоты, { промежуточные . . . Al_2O_3 , PbO^2 .
щелочи и т. д.), подобны H_2O { кислотные CO^2 , SO^3 .

[285] 2) *Переокиси* солей не дают, подобно переокиси водорода, например Na_2O^2 , BaO^2 , KO^2 .

Деление окислов на переокиси и соляные окислы необходимо иметь в виду, применяя закон периодичности * к определению состава высших окислов. Только соляные окислы и встречаются во всех группах элементов, только для них и справедливо то, что элементы, расположенные в порядке во возрастанию атомного веса, дают повторяющиеся ряды высших окислов состава:



истинные переокиси не входят в эти ряды, встречаются только в первых группах, соляные окислы которых имеют ясный основной характер. Между переокисями состава RO^2 и соляными окислами того же состава RO^2 нет никакого подобия в реакциях. Если назвать переокисями только те окислы, которые дают H_2O^2 , то для таких, ныне называемых переокисями, окислов, как PbO^2 и MnO^2 , должно дать подходящее название другого рода. Их можно бы называть двуокисями свинца и марганца. Для PbO^2 , однако, по справедливости, можно удержать название свинцового ангидрида, если SnO^2 , TiO^2 называют оловянным и титановым ангидридами, потому что в PbO^2 кислотные свойства развиты в некоторых отношениях не менее ясно, чем в TiO^2 . Во всяком случае, как это видно по сличению величин атомного веса ($\text{Tl}=204$, $\text{Pb}=207$, $\text{Bi}=208$) и по сравнению физических и химических свойств, PbO^2 должно отнести к тому же разряду окислов, так и Tl^2O^3 и Bi^2O^5 . Если Tl^2O^3 есть основной окисел, а Bi^2O^5 считают кислотным, то двуокись свинца PbO^2 или Pb^2O^4 , занимающую во всех отношениях средину между двумя

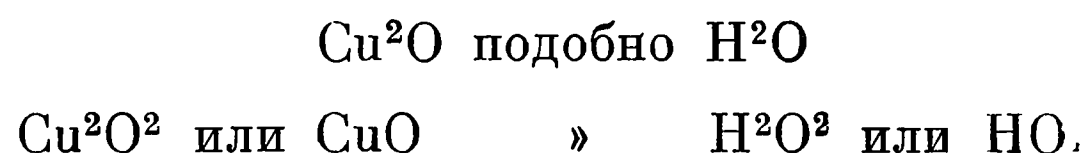
* ЖРХО, 1870, стр. 14, 1871, стр. 25.©

$CaO \cdot 3H_2O = 144$
 $CaO \cdot 2H_2O = 128$
 $CaO \cdot H_2O = 72$
 $CaO \cdot 1/2 H_2O = 36$
 $CaO \cdot 1/4 H_2O = 18$
 $CaO \cdot 1/8 H_2O = 9$
 $CaO \cdot 1/16 H_2O = 4.5$
 $CaO \cdot 1/32 H_2O = 2.25$
 $CaO \cdot 1/64 H_2O = 1.125$
 $CaO \cdot 1/128 H_2O = 0.5625$
 $CaO \cdot 1/256 H_2O = 0.28125$
 $CaO \cdot 1/512 H_2O = 0.140625$
 $CaO \cdot 1/1024 H_2O = 0.0703125$
 $CaO \cdot 1/2048 H_2O = 0.03515625$
 $CaO \cdot 1/4096 H_2O = 0.017578125$
 $CaO \cdot 1/8192 H_2O = 0.0087890625$
 $CaO \cdot 1/16384 H_2O = 0.00439453125$
 $CaO \cdot 1/32768 H_2O = 0.002197265625$
 $CaO \cdot 1/65536 H_2O = 0.0010986328125$
 $CaO \cdot 1/131072 H_2O = 0.00054931640625$
 $CaO \cdot 1/262144 H_2O = 0.000274658203125$
 $CaO \cdot 1/524288 H_2O = 0.0001373291015625$
 $CaO \cdot 1/1048576 H_2O = 6.866455078125 \times 10^{-5}$
 $CaO \cdot 1/2097152 H_2O = 3.4332275390625 \times 10^{-5}$
 $CaO \cdot 1/4194304 H_2O = 1.71661376953125 \times 10^{-5}$
 $CaO \cdot 1/8388608 H_2O = 8.58306884765625 \times 10^{-6}$
 $CaO \cdot 1/16777216 H_2O = 4.291534423828125 \times 10^{-6}$
 $CaO \cdot 1/33554432 H_2O = 2.1457672119140625 \times 10^{-6}$
 $CaO \cdot 1/67108864 H_2O = 1.07288360595703125 \times 10^{-6}$
 $CaO \cdot 1/134217728 H_2O = 5.36441802978515625 \times 10^{-7}$
 $CaO \cdot 1/268435456 H_2O = 2.682209014892578125 \times 10^{-7}$
 $CaO \cdot 1/536870912 H_2O = 1.3411045074462890625 \times 10^{-7}$
 $CaO \cdot 1/1073741824 H_2O = 6.7055225372314453125 \times 10^{-8}$
 $CaO \cdot 1/2147483648 H_2O = 3.35276126861572265625 \times 10^{-8}$
 $CaO \cdot 1/4294967296 H_2O = 1.676380634307861328125 \times 10^{-8}$
 $CaO \cdot 1/8589934592 H_2O = 8.381903171539306640625 \times 10^{-9}$
 $CaO \cdot 1/17179869184 H_2O = 4.1909515857696533203125 \times 10^{-9}$
 $CaO \cdot 1/34359738368 H_2O = 2.09547579288482666015625 \times 10^{-9}$
 $CaO \cdot 1/68719476736 H_2O = 1.047737896442413330078125 \times 10^{-9}$
 $CaO \cdot 1/137438953472 H_2O = 5.238689482212066650390625 \times 10^{-10}$
 $CaO \cdot 1/274877906944 H_2O = 2.6193447411060333251953125 \times 10^{-10}$
 $CaO \cdot 1/549755813888 H_2O = 1.30967237055301666259765625 \times 10^{-10}$
 $CaO \cdot 1/1099511627776 H_2O = 6.54836185276508331298828125 \times 10^{-11}$
 $CaO \cdot 1/2199023255552 H_2O = 3.274180926382541656494140625 \times 10^{-11}$
 $CaO \cdot 1/4398046511104 H_2O = 1.6370904631912708282470703125 \times 10^{-11}$
 $CaO \cdot 1/8796093022208 H_2O = 8.1854523159563541412353515625 \times 10^{-12}$
 $CaO \cdot 1/17592186044416 H_2O = 4.09272615797817707061767578125 \times 10^{-12}$
 $CaO \cdot 1/35184372088832 H_2O = 2.046363078989088535308837890625 \times 10^{-12}$
 $CaO \cdot 1/70368744177664 H_2O = 1.0231815394945442676544189453125 \times 10^{-12}$
 $CaO \cdot 1/140737488355328 H_2O = 5.1159076974727213382720947265625 \times 10^{-13}$
 $CaO \cdot 1/281474976710656 H_2O = 2.55795384873636066913604736328125 \times 10^{-13}$
 $CaO \cdot 1/562949953421312 H_2O = 1.278976924368180334568023681640625 \times 10^{-13}$
 $CaO \cdot 1/1125899906842624 H_2O = 6.394884621840901672840118408203125 \times 10^{-14}$
 $CaO \cdot 1/2251799813685248 H_2O = 3.1974423109204508364200592041015625 \times 10^{-14}$
 $CaO \cdot 1/4503599627370496 H_2O = 1.59872115546022541821002960205078125 \times 10^{-14}$
 $CaO \cdot 1/9007199254740992 H_2O = 7.99360577730112709105014801025390625 \times 10^{-15}$
 $CaO \cdot 1/18014398509481984 H_2O = 3.996802888650563545525074005126953125 \times 10^{-15}$
 $CaO \cdot 1/36028797018963968 H_2O = 1.9984014443252817727625370025634765625 \times 10^{-15}$
 $CaO \cdot 1/72057594037927936 H_2O = 9.9920072216264088638126850128173828125 \times 10^{-16}$
 $CaO \cdot 1/144115188075855872 H_2O = 4.99600361081320443190634250640869140625 \times 10^{-16}$
 $CaO \cdot 1/288230376151711744 H_2O = 2.498001805406602215953171253204345703125 \times 10^{-16}$
 $CaO \cdot 1/576460752303423488 H_2O = 1.2490009027033011079765856266021728515625 \times 10^{-16}$
 $CaO \cdot 1/1152921504606846976 H_2O = 6.2450045135165055398829281330108642578125 \times 10^{-17}$
 $CaO \cdot 1/2305843009213693952 H_2O = 3.12250225675825276994146406650543212890625 \times 10^{-17}$
 $CaO \cdot 1/4611686018427387904 H_2O = 1.561251128379126384970732033252716064453125 \times 10^{-17}$
 $CaO \cdot 1/9223372036854775808 H_2O = 7.806255641895631924853660166263580322265625 \times 10^{-18}$
 $CaO \cdot 1/18446744073709551616 H_2O = 3.9031278209478159624268300831317901611328125 \times 10^{-18}$
 $CaO \cdot 1/36893488147419103232 H_2O = 1.95156391047390798121341504156589508056640625 \times 10^{-18}$
 $CaO \cdot 1/73786976294838206464 H_2O = 9.75781955236953990606707520782947540283203125 \times 10^{-19}$
 $CaO \cdot 1/147573952589676412928 H_2O = 4.878909776184769953033537603914737701416015625 \times 10^{-19}$
 $CaO \cdot 1/295147905179352825856 H_2O = 2.4394548880923849765167688019573688507080078125 \times 10^{-19}$
 $CaO \cdot 1/590295810358705651712 H_2O = 1.21972744404619248825838440097868442535400390625 \times 10^{-19}$
 $CaO \cdot 1/1180591620717411303424 H_2O = 6.09863722023096244129167200489342212677001953125 \times 10^{-20}$
 $CaO \cdot 1/2361183241434822606848 H_2O = 3.049318610115481220645836002446711063385009765625 \times 10^{-20}$
 $CaO \cdot 1/4722366482869645213696 H_2O = 1.5246593050577406103229180012233555316925048828125 \times 10^{-20}$
 $CaO \cdot 1/9444732965739290427392 H_2O = 7.6232965252887030516115900061167776584625244140625 \times 10^{-21}$
 $CaO \cdot 1/18889465931478580854784 H_2O = 3.81164826264435152580579500305838882923126220703125 \times 10^{-21}$
 $CaO \cdot 1/37778931862957161709568 H_2O = 1.905824131322175762902897501529194414615631103515625 \times 10^{-21}$
 $CaO \cdot 1/75557863725914323419136 H_2O = 9.529120656610878814514487507645972073078155517578125 \times 10^{-22}$
 $CaO \cdot 1/151115727451828646838272 H_2O = 4.7645603283054394072572437538229860365390777587890625 \times 10^{-22}$
 $CaO \cdot 1/302231454903657293676544 H_2O = 2.38228016415271970362862187691149301826953887939453125 \times 10^{-22}$
 $CaO \cdot 1/604462909807314587353088 H_2O = 1.191140082076359851814310938455746509134769439697265625 \times 10^{-22}$
 $CaO \cdot 1/1208925819614629174706176 H_2O = 5.95570041038179925907155469227873254567384719848828125 \times 10^{-23}$
 $CaO \cdot 1/2417851639229258349412352 H_2O = 2.977850205190899629535777346139366272836923599244140625 \times 10^{-23}$
 $CaO \cdot 1/4835703278458516698824704 H_2O = 1.4889251025954498147678886730696831364184617996220703125 \times 10^{-23}$
 $CaO \cdot 1/9671406556917033397649408 H_2O = 7.4446255129772490738394433653484156820923089981103515625 \times 10^{-24}$
 $CaO \cdot 1/19342813113834066795298816 H_2O = 3.72231275648862453691972168267420784104615449905517578125 \times 10^{-24}$
 $CaO \cdot 1/38685626227668133590597632 H_2O = 1.861156378244312268459860841337103920523077249527587890625 \times 10^{-24}$
 $CaO \cdot 1/77371252455336267181195264 H_2O = 9.305781891221561342299304206685519602615386247637939453125 \times 10^{-25}$
 $CaO \cdot 1/154742504910672534362390528 H_2O = 4.652890945610780671149652103342759801307693123816896953125 \times 10^{-25}$
 $CaO \cdot 1/309485009821345068724781056 H_2O = 2.3264454728053903355748260516713799006538465619084484765625 \times 10^{-25}$
 $CaO \cdot 1/618970019642690137449562112 H_2O = 1.16322273640269516778741302583568995032692328095422423828125 \times 10^{-25}$
 $CaO \cdot 1/1237940039285380274899124224 H_2O = 5.816113682013475838937065129177949751634616404771122119140625 \times 10^{-26}$
 $CaO \cdot 1/2475880078570760549798248448 H_2O = 2.9080568410067379194685325645889748758173082023855610595703125 \times 10^{-26}$
 $CaO \cdot 1/4951760157141521099596496896 H_2O = 1.45402842050336895973426628229448743790865410119278052978515625 \times 10^{-26}$
 $CaO \cdot 1/9903520314283042199192993792 H_2O = 7.27014210251684479867133141147243718954327050596390264892578125 \times 10^{-27}$
 $CaO \cdot 1/19807040628566084398385987584 H_2O = 3.635071051258422399335665705736218594771635252981951324462890625 \times 10^{-27}$
 $CaO \cdot 1/39614081257132168796771975168 H_2O = 1.8175355256292111996678328528681092973858176264909756622314453125 \times 10^{-27}$
 $CaO \cdot 1/79228162514264337593543950336 H_2O = 9.0876776281460559983391642643405464869290881324548783111572265625 \times 10^{-28}$
 $CaO \cdot 1/158456325028528675187087900672 H_2O = 4.54383881407302799916958213217027324346454406622743915557861328125 \times 10^{-28}$
 $CaO \cdot 1/316912650057057350374175801344 H_2O = 2.271919407036513999584791066085136621732272033113719577789306640625 \times 10^{-28}$
 $CaO \cdot 1/633825300114114700748351602688 H_2O = 1.1359597035182569997923955330425683108661360165568597888946533203125 \times 10^{-28}$
 $CaO \cdot 1/1267650600228229401496703205376 H_2O = 5.6797985175912849989619776652128415543306800827842989444732666015625 \times 10^{-29}$
 $CaO \cdot 1/2535301200456458802993406410752 H_2O = 2.83989925879564249948098883260642077716534004139214947223663330078125 \times 10^{-29}$
 $CaO \cdot 1/5070602400912917605986812821504 H_2O = 1.419949629397821249740494416303210388582670020696074736118316650390625 \times 10^{-29}$
 $CaO \cdot 1/10141204801825835211973625643008 H_2O = 7.099748146989106248702472081516051942913350103480373680591583251953125 \times 10^{-30}$
 $CaO \cdot 1/20282409603651670423947251286016 H_2O = 3.5498740734945531243512360407580259714566750517401868402957916259765625 \times 10^{-30}$
 $CaO \cdot 1/40564819207303340847894502572032 H_2O = 1.77493703674727656217561802037901298572833752587009342014789581298828125 \times 10^{-30}$
 $CaO \cdot 1/81129638414606681695789005144064 H_2O = 8.87468518373638281087809010189506492864168762935046710073947906494140625 \times 10^{-31}$
 $CaO \cdot 1/162259276829213363391578010288128 H_2O = 4.437342591868191405439045050947532464320843814675233550369739532470703125 \times 10^{-31}$
 $CaO \cdot 1/324518553658426726783156020576256 H_2O = 2.2186712959340957027195225254737662321604219073376167751848697662353515625 \times 10^{-31}$
 $CaO \cdot 1/649037107316853453566312041152512 H_2O = 1.10933564796704785135976126273688311608021095366880838759243488311767578125 \times 10^{-31}$
 $CaO \cdot 1/1298074214633706907132624082305024 H_2O = 5.54667823983523925679880631368441558040105476834404193796217441558837890625 \times 10^{-32}$
 $CaO \cdot 1/2596148429267413814265248164610048 H_2O = 2.773339119917619628399403156842207790200527384172020968981087207794189453125 \times 10^{-32}$
 $CaO \cdot 1/5192296858534827628530496329220096 H_2O = 1.3866695599588098141997015784211038951002636920860104844905436038970947265625 \times 10^{-32}$
 $CaO \cdot 1/10384593717069655257060992658440192 H_2O = 6.9333477997940490709985078921055194755013184604300524224527180194854736328125 \times 10^{-33}$
 $CaO \cdot 1/20769187434139310514121985316880384 H_2O = 3.46667389989702453549925394605275973775065923021502621122635900974273681640625 \times 10^{-33}$
 $CaO \cdot 1/41538374868278621028243970633760768 H_2O = 1.733336949948512267749626973026379868875329615107513105613179504871368408203125 \times 10^{-33}$
 $CaO \cdot 1/83076749736557242056487941267521536 H_2O = 8.666684749742561338748134865131899344376648075537565528065897524356842041015625 \times 10^{-34}$
 $CaO \cdot 1/166153499473114484112975882535043072 H_2O = 4.3333423748712806693740674325659496721883240377687827640329487621784210205078125 \times 10^{-34}$
 $CaO \cdot 1/332306998946228968225951765070086144 H_2O = 2.16667118743564033468703371628297483609416201888439138201647438108921051025390625 \times 10^{-34}$
 $CaO \cdot 1/664613997892457936451903530140172288 H_2O = 1.083335593717820167343516858141487418047081009442195691008237190544605255126953125 \times 10^{-34}$
 $CaO \cdot 1/1329227995784915872903807060280344576 H_2O = 5.41667796858910083671758429070743709023540504721097845504118595272302627562890625 \times 10^{-35}$
 $CaO \cdot 1/2658455991569831745807614120560689152 H_2O = 2.708338984294550418358792145353718545117702523605489227520592976361513137814453125 \times 10^{-35}$
 $CaO \cdot 1/5316911983139663491615228241121378304 H_2O = 1.3541694921472752091793960726768592725588512618027446137602964881807565689072265625 \times 10^{-35}$
 $CaO \cdot 1/10633823966279326983230456482242756608 H_2O = 6.7708474607363760458969803633842963627942563090137223188014824409037828445361328125 \times 10^{-36}$
 $CaO \cdot 1/21267647932558653966460912964485513216 H_2O = 3.38542373036818802294849018169214818139712815450686115940074122045189142226806640625 \times 10^{-36}$
 $CaO \cdot 1/42535295865117307932921825928971026432 H_2O = 1.692711865184094011474245090846074090698564077253430579700370610225945711134033203125 \times 10^{-36}$
 $CaO \cdot 1/85070591730234615865843651857942052864 H_2O = 8.46355932592047005737122545423037045349282038626717539850185305112972855567016615625 \times 10^{-37}$
 $CaO \cdot 1/170141183460469231731687303715884105728 H_2O = 4.231779662960235028685612727115185226746410193133587699250926525564864277785083078125 \times 10^{-37}$
 $CaO \cdot 1/340282366920938463463374607431768211456 H_2O = 2.1158898314801175143428063635575926133732050965667938496254632627824321388925415390625 \times 10^{-37}$
 $CaO \cdot 1/680564733841876926926749214863536422912 H_2O = 1.05794491574005875717140318177879630668660254828339692481273163139121606944627076953125 \times 10^{-37}$
 $CaO \cdot 1/1361129467683753853853498429727072845824 H_2O = 5.2897245787002937858570159088939815334330127411669846240636581569$

вышеупомянутыми, должно отнести к числу промежуточных окислов. Придавая PbO^2 название перекиси, а не считая за перекись Bi^2O^5 и Tl^2O^3 , мы разрываем естественную связь, здесь существующую.

Что касается до перекиси марганца, то она не есть высшей окисел, а потому в ее составе можно предполагать большую сложность. Для CrO^2 , ближайшего аналога двуокиси марганца, обыкновенно признается, что она есть тело солеобразное: {если} $3CrO^2 = Cr^2O^3 + CrO^3$, то ее считают за основную соль хромовой кислоты, отвечающую окиси хрома, так как она и получена двойным разложением (Велер). Для двуокиси марганца возможно предполагать еще и иной состав, относя ее к числу солей марганцевой кислоты: $5MnO^2 = 3MnO + Mn^2O^7$ или $8MnO^2 = 2MnO + Mn^2O^3 + Mn^2O^7$ и т. п. Ничего подобного нельзя предположить для истинных перекисей, потому что они суть высшие окислы.

Однако же деление окислов на соляные окислы и перекиси не должно принимать за абсолютно резкое. Его можно уподобить различию оснований и кислот. Сущность дела состоит здесь в том, что понятию о типе нередко придается чересчур резкое [286] значение. Состояние кислорода, даже в Na^2O и Cu^2O , нельзя считать совершенно таким же, как H^2O ; а отношения его к соединенному с ним элементу в HgO , CO^2 , P^2O^5 , SO^3 и т. п., конечно, еще более отлично от того, какое существует между ним и водородом в воде. Разность в количестве тепла, отделяемого на одно и то же количество кислорода, различие в прочности и физических свойствах не позволяют думать, что химическое состояние кислорода в соляных окислах совершенно одинаково. Вероятнее всего допустить, что, по мере увеличения непрочности окисла и по мере возрастания в нем количества кислорода, состояние кислорода в окисле приближается к тому, в каком он находится в перекисях, а потому в Mn^2O^7 можно скорее искать подобия с перекисями, чем в MnO^2 . Медь как и водород, дает два окисла:



Если типическое представление довести до арифметической крайности, то в CuO надо видеть ближайший аналог перекиси водорода, если Cu^2O уподобить воде. К этому разряду элементов относятся еще Na и Ag , дающие кроме основных окислов Na^2O и Ag^2O еще и перекиси NaO и AgO .

Однако CuO не дает перекиси водорода и образует соли, а потому причислять ее к числу истинных перекисей невозможно.

Между тем она с KJ выделяет иод, а потому в ней есть уже переход к свойствам перекисей, состояние половины кислорода в ней не такое, как в закиси меди, но и не такое, как в перекиси водорода и как в других истинных перекисях. Дело сводится здесь, как и всюду в классификации, {к тому,} что деления, не основанные на числах, приобретают вид резкости, различие кажется качественным, тогда как оно в сущности количественное.

Отделяя в особый класс истинные перекиси, отвечающие перекиси водорода, и не включая в этот разряд двуокиси марганца и свинца, я думаю прежде всего достичь выгоды педагогической, а потом обратить вновь внимание исследователей на изучение истинных перекисей, коренные свойства которых и в настоящее время, по недостатку работ с этого рода телами, почти совершенно нам неизвестны. Путем для изучения природы перекисей конечно прежде всего должно служить изучение органических перекисей и многосернистых соединений, но при переходе от них к металлическим перекисям не должно забывать тех глубоких различий, какие существуют между углеводородными радикалами и металлами, между серою и кислородом. Из металлических же перекисей наиболее заслуживает изучения перекись калия KO^2 , так как состав ее не отвечает составу перекисей водорода натрия.

Октябрь 1871 г.

(ЖРХО, т. III, вып. 8, 1871, стр. 284—286)

О ВЕСЕ АТОМА ИТТРИЯ

Мне до сих пор были известны только определения эквивалента иттрия: 1) Берцелиуса (402,514, кислород=100) 32,2.^o Это число он считает неточным (Lehrbuch {der Chemie}, 5 Ausg., III — 1225, Jahresbericht, 1845). 2) М. Delafontaine (1866) (400, если O=100) 32,0. Он считает это число также только приближенным, хотя и близким к истине (Archives des sciences phys. et naturelles, XXI—106); 3) Попп дает число 34,0 (Liebig's Annalen, 1864, т. {131}); 4) Bunsen und Bahr дают число 30,85 и считают его очень близким к истине (Liebig's Annalen, 1866, т. {137}). Так как по закону периодичности иттрий следует поместить между стронцием и цирконием, придав его окиси формулу R^2O^3 , как было выше объяснено, и так как атомный вес стронция 87, циркония=90, то атомный вес иттрия должно признать близким к 88, а потому эквивалент его должен быть по закону периодичности близок к $\frac{88}{3}$, т. е. к 29,3. Разница наблюдаемого эквивалента с выведенным мною теоретическим числом объяснялась для меня неполнотою очищения иттрия от церитовых металлов (эквивалент 45—47) и от эрбия и тербия (эквиваленты их по Бунзену и Делафонтену больше, чем иттрия). Достаточно допустить подмесь $\frac{9}{100}$ церитов или $\frac{6}{100}$ эрбия (принимая эквивалент эрбия по Бунзену=56), чтобы объяснить число Бунзена

и Бара (30,8), и такую подмесь можно допустить при отделении столь мало известных исходных элементов, какие содержатся в гадолините. Таким образом я считал теоретическое число удовлетворяющим лучшим наблюдением. В последнее время мне стало известно еще два определения эквивалента иттрия и оба они ближе, чем все предшествующие, подходят к моему теоретическому числу, а потому этим вновь утверждают справедливость закона периодичности. Наблюдения эти принадлежат Berlin'у и Delafontaine'у. Они приведены Delafontaine'м в той статье его, в которой он разбирает наблюдения Бунзена и Бара (Archives, 1866, т. XXV—120), а потому ускользнули от моего внимания*.

По словам Delafontaine, «M. Berlin a trouvé pour les poids atomique de l'yttria des nombres compris entre 462 et 464; les premières doivent être les plus exacts. . .» (р. 120). ☉ Число 462 для окиси иттрия дает для иттрия эквивалент = 28,96. Сам Delafontaine из трех (р. 120) определений безводной серноиттриевой соли выводит эквивалент окиси 74,5 (принимая во внимание и определение воды, следует вывести как среднее 74,56), а потому эквивалент металла = 29,25 {казался} невероятным. Оттого я и не принял в расчет этого числа. В действительности же число 74,5 относится к окиси иттрия (в подлиннике yttria), а потому даст для Yt'' число 58,5.

(Рукопись конца 1871 г.)

* В Jahresbericht, 1866, р. 185, результат наблюдения передан ошибочно. Сказано; . . . «Woraus sich (für H=1) Atomgewicht für Yttrium Y''=74,5 abgeleitet». ☉ Это число столь отлично от первых наблюдений Delafontaine'а (Y''=64,0) и от результатов Бунзена и Бара (Y''=61,7), что становилось {сомнительным}. ☉

О ПРИМЕНИМОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА К ЦЕРИТОВЫМ МЕТАЛЛАМ

*Ответ на статью Раммельсберга **

[119] Периодическая зависимость между атомными весами элементов и их свойствами должна быть применена к редким металлам не только для того, чтобы дать этим последним надлежащее место между другими, но и для того, чтобы проверить общность закона периодичности.

В своей статье ** об этом предмете я сделал такое применение открытого закона. Если бы закон не был общ, если бы он не давал ключа к разрешению вопросов, относящихся к элементам, то, я думаю, встретились бы затруднения, родились бы исключения, столь несвойственные истинным, численным законам природы, остались бы *corps à sérier*, но этого не произошло, все известные элементы подошли под зависимость, открываемую законом, что и составляет убедительное доказательство его верности. Но для того, чтобы достичь этого, пришлось изменить атомные веса некоторых элементов. Закон периодичности не потребовал изменения атомного веса

* Berl. Ber., VI, 84.

** Подробная статья об этом предмете помещена мною в *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1871, VIII Suppl., p. 133, а ранее того те же понятия развиты в статьях «Журнала Русского Химического Общества» и в моем сочинении «Основы химии».

ни одного из хорошо известных, однако, элементов, для коих были твердо установлены атомные веса и — это очень важно — коснулся только тех, которые изучены слабо и при этом дал определенные ответы по отношению к каждому из них. Изменение, вызванное и оправдываемое законом периодичности, было притом возможно, потому что для многих редких элементов вовсе не было оснований при установлении их атомного веса.

Так [120] пришлось изменить «в духе периодического закона» атомные веса In, Ur, Th, Ce, La, Di, Yt, Er. Для индия изменение подтвердилось определениями теплосмкости, сделанными Бунзеном и мною. Для тория уже прежде высказывалось (Делафонтемом и Хидениусом) то самое требование изобразить окись как ThO^2 , какое следует по закону периодичности. Для урана я предложил формулу окиси UO^3 и с моими доводами согласен Раммельсберг (Berl. Ber., V, 1003). Но тот же знаток редких металлов ныне (Berl. Ber., VI, 84) отрицает предложенное мною * изменение в величине атомного веса церия, а также дидимия и лантана. Так как толкование фактов, принятое Раммельсбергом, я считаю недостаточным и даже ошибочным, так как Раммельсберг не указывает средства иным способом, кроме моего, примирить факты, относящиеся к церию, с законом периодичности и так как я считаю закон периодичности истинным, то и отвечаю Раммельсбергу, разбирая все без изъятия его доказательства и замечания **.

* Bulletin de l'Academie de St. Petersburg, 1870, 445 и Liebig's Annalen loco citato.

** Считаю излишним сказать, что Генр. Розе не предлагал изменить атомный вес церия и что в его заметке (Analyt. Chemie, 6 Aufl, I, 219), цитируемой Раммельсбергом, речь идет вовсе не об атомном весе церия, а только о том, чтобы вновь, как было прежде (до Мариньяка, 1848 г.), назвать высшую степень окисления церия — окисью церия, а не называть окись — закисью, как то делает и поныне Раммельсберг и другие. Я буду называть CeO низшую степень окисления, CeO при $\text{Ce}=92$ или Ce^2O^3 при $\text{Ce}=138$ — закисью, а высшую степень окисления, Ce^3O^4 при $\text{Ce}=92$ или CeO^2 при $\text{Ce}=138$ — окисью. Замечу еще, что я сам подал повод сомнения в установке новых атомных весов Ce, La, Di, поставивши

Возражения Раммельсберга сосредоточиваются на разборе состава солей окиси церия. Он утверждает, что приняв новый пай $\text{Ce} = 138$ и изобразив закись Ce^2O^3 и окись CeO^2 , все-таки приходится признавать не только промежуточную окись $\text{Ce}^5\text{O}^9 = \text{Ce}^2\text{O}^3\text{CeO}^2$ (при прежнем пае $\text{Ce} = 92$ это есть Ce^5O^6), но еще и более высокую окись $\text{Ce}^{10}\text{O}^{21}$ (при прежнем пае — Ce^5O^7), а это разрушает мое воззрение, по которому Ce принадлежит к IV группе и потому CeO^2 есть высшая степень окисления. Возражение основывается на разборе анализов *двух* кристаллических солей, изу[121]ченных Раммельсбергом (Pogg. Ann., 108, p. 45 и 58). Этого, строго говоря, недостаточно, но я надеюсь показать даже над этими двумя примерами, что данные Раммельсберга лучше, чем его формулами, выражаются другими более простыми и более согласными с предложенным мною изменением атомного веса. Прочие соли и по Раммельсбергу ничуть не противоречат моему мнению.

Окись Ce^5O^9 Раммельсберг принимает в оранжевой $\odot$ хорошо кристаллизующейся серно-церовой соли, выделяющейся при испарении раствора окиси CeO^2 в избытке серной кислоты. Относительно этой соли надо заметить, что избытком воды, а особенно при нагревании, она разлагается, образуя основную соль (как соль очень слабого основания <подобно солям окиси висмута и т. д.>), а нагреванием, даже слабым, дает соль закиси, что видно из того, что она получается из окиси и содержит и закись, а потому ее нельзя получить вполне чистою. Это видно в различии аналитических данных Германа (J. f. pr. Ch., 30—184 и 92—113), Цшише (J. f. pr. Ch., 107—82—86) и Раммельсберга, также и в том, что формула Раммельсберга требует (33,9 <0/0>) менее SO^3 , чем дал анализ (36,4), что он и объясняет невозможностью удалить избыток кислоты, а особенно ясно это выражается в различии формул, данных для

в таблице элементов (Lieb. Ann. I. c. Bemerkungen zu Tabelle 1) пред ними вопросительный знак, и сделав замечания на стр. 189, но ныне я в атомном весе Ce не сомневаюсь. $\odot$

этой соли разными исследователями в разное время, при прежнем пае $\text{Ce}=92$:

окись Ce^2O^3

Герман 1843.

$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$

Ce^5O^6

Раммельсберг 1859

$\left. \begin{array}{l} 3\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} \cdot 18\text{H}^2\text{O}$

Ce^6O^7

Герман 1865.

$\left. \begin{array}{l} 4\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ 2\text{H}^2(\text{SO}^4) \end{array} \right\} 25\text{H}^2\text{O}$

Ce^7O^8

Цшише 1869.

$\left. \begin{array}{l} 5\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ \text{H}^2(\text{SO}^4) \end{array} \right\} 26\text{H}^2\text{O}$

Ce^5O^6

Раммельсберг 1873

$\left. \begin{array}{l} 3\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 21\text{H}^2\text{O}$

Первая из этих формул невозможна при новом пае $\text{Ce}=138$, потому что содержит окись выше $\text{CeO}^2 (= \text{Ce}^3\text{O}^4$ при прежнем пае), а прочие возможны, но все мало вероятны как при новом, так и при старом пае церия, потому что очень сложны.

Чтобы найти истинный состав соли, я буду затем разбирать только данные Раммельсберга, не только потому, что это лучше для нашего диспута, но и потому, что эти данные полнее и согласнее между [122] собою, чем данные Германа и Цшише. Но при этом надо отказаться от вывода точной общей формулы, потому что количество кристаллизованной O воды не было определено, да и надо принять в соли избыток свободной серной кислоты, как было указано выше.

Впрочем, ведь и вопрос касается не до этих веществ, а только состава окисла церия, содержащегося в соли. Для этой же цели у Раммельсберга собрано достаточно данных. А именно, в 1859 году Раммельсберг определил по 11 раз количество CeO^2 и того кислорода, который выделяется при переходе окиси 2CeO^2 в закись Ce^2O^3 , а в 1873 г. 6 раз определил количество $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$, 1 раз CeO^2 и 2 раза кислород. Разногласия есть, но незначительные и то преимущественно в кислороде,

которого количество оказалось колеблющимся от 0,81 до 1,16. Среднее по анализам 1859 года 39,25 CeO^2 и 0,95 кислорода, а в 1873 году (рассчитывая из сернокислой соли) 40,03 CeO^2 и 0,98 кислорода. В обоих случаях отношение $\text{CeO}^2 : \text{O} = 100 : 2,18$, а абсолютные величины во вторых анализах больше, чем в первых, потому что ныне соль тщательнее очищена. Если бы в нашей соли весь церий содержался в виде CeO^2 , то оказалось бы на 100 ч. CeO^2 — 4,70 кислорода, здесь же оказалось почти вдвое меньше кислорода, а потому в нашей соли надо признать содержание $\text{Ce}^2\text{O}^3 2\text{CeO}^2$ или окисла Ce^4O^7 . Это удовлетворяет аналитическим данным лучше и проще всякого другого предположения, так как приняв, что из 40% CeO^2 — 20% находятся в виде Ce^2O^3 , окажется 20% в виде CeO^2 , а это требует 0,94% кислорода, действующего окислительно, найдено же от 0,81 до 1,16, среднее общее 0,97 очень близко к требуемому. Предпочесть более сложную формулу $\text{Ce}^5\text{O}^9 = \text{Ce}^2\text{O}^3 3\text{CeO}^2$ Раммельсберга более простой, предлагаемой мною, нет никакого основания. Притом предлагаемая мною окись согласна с формулой и данными Германа. Когда состав окиси утвержден $\text{Ce}^2\text{O}^3 \text{Ce}^2\text{O}^4$, состав соли, если ее счесть нормальной, понятен * сам собою по отношению к серной кислоте: $\text{Ce}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^3 \text{Ce}^2\text{O}^4(\text{SO}^3)^4$. По отношению же к воде необходимо довольствоваться тем, что по остатку анализов 1859 года требуется 25,33% воды, да [123] тем, что Цшише нашел прямо 23,57 воды, а эти числа отвечают ближе всего:

$$\frac{\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3}{\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^4} \left\{ 24\text{H}^2\text{O}, \text{ при } \text{Ce} = 138, \text{ а если } \text{Ce} = 92, \frac{3\text{Ce}(\text{SO}^4)}{\text{Ce}^3(\text{SO}^4)^4} \right\} 24\text{H}^2\text{O}.$$

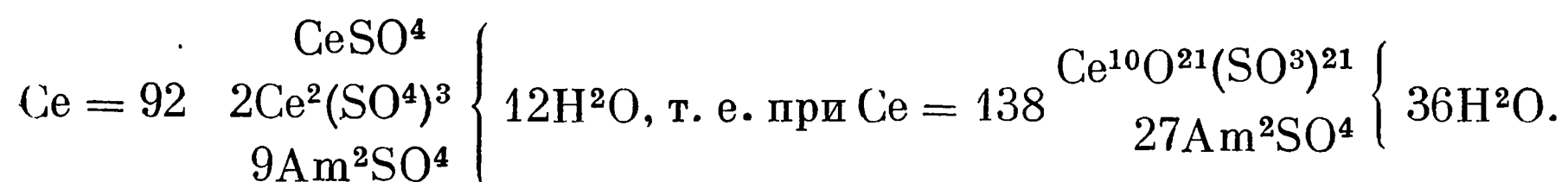
Но надлежащего сличения состава вычисленного с наблюдаемым здесь сделать нельзя, потому что в соли необходимо предположить

* Впрочем по отношению к серной кислоте анализы ближе всего выразятся формулою $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2 6\text{H}^2\text{O}$, ибо она требует 36,5 % SO^2 , а анализ дал 36,4.

избыток свободной серной кислоты. Эта соль требует еще дальнейшего изучения.

Итак, описанная соль нисколько не противоречит принятому мною атомному весу церия, а получает при нем формулу более простую и вероятную, чем та, которую дает Раммельсберг.

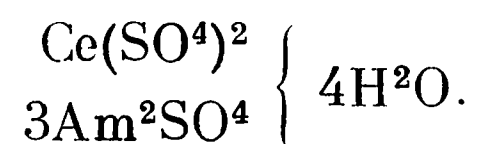
Другая соль, выставленная Раммельсбергом, как противоречащая новому атомному весу церия, более постоянна, хорошо кристаллизуется от водяного раствора и представляет более гарантий чистоты, а потому над ее составом можно лучше, чем над предшествующею солью, испытать справедливость или неверность прежнего и нового воззрения, и это здесь тем важнее, что состав именно этой соли и не подходит под мое представление, если формула Раммельсберга верна. Соль эта получается при смешении раствора предшествующей соли с Am^2SO^4 , причем при испарении выделяется желтая соль, трудно растворимая, <*> и другая оранжевая, хорошо кристаллизующаяся, которая по Раммельсбергу составлена



<* По Раммельсбергу $2(\text{CeSO}^4)$, $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$, $4(\text{Am}^2\text{SO}^4)$, $4\text{H}^2\text{O}$ ($\text{Ce}=92$). Средняя разница между найденными и вычисленными значениями $= \pm 0,57$. Следующая формула $3(\text{Am}^2\text{SO}^4)$, $2(\text{CeS}^2\text{O}^8)$, $3\text{H}^2\text{O}$ ($\text{Ce}=138$) выражает состав этой соли более точно, так как средняя разница между вычисленными и найденными значениями равняется $\pm 0,28$ и обнаруживается простое отношение этой соли к оранжево-красной. Обе соли отличаются друг от друга тем, что в одной содержится больше на одну H^2O , а в другой больше на один $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2$, так что оранжево-красная содержит относительно желтой соли вдвое больше Am^2SO^4 $\odot$; желтая труднее растворима, так как она содержит больше $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2$. Впрочем, возможно, что последняя, так же как оранжево-желтая двойная соль и сернокислая окись церия содержит не $3\text{H}^2\text{O}$, а $4\text{H}^2\text{O}$. В анализах Раммельсберга содержание воды было высчитано как остаток (5,43%). Формула с $4\text{H}^2\text{O}$ требовала 6,38%, а с $3\text{H}^2\text{O}$ — 4,87% воды; следовательно, только дальнейшие исследования могут разрешить этот вопрос.>

Состав этот при новом пае не только невероятен по сложности, но и невозможен, потому что здесь содержится окись $\text{Ce}^{10}\text{O}^{21}$, более богатая кислородом, чем CeO^2 — высшая степень окисления. Этот-то состав и эта сложность и составляют главную опору возражений Раммельсберга противу $\text{Ce}=138$. Но посмотрим, имеет ли Раммельсберг право придать своей «двойной» соли ту во всяком случае сложную формулу, какую он ей придал?

Выведем сперва заключение о составе окисла, находящегося в соли. Она исследована была Раммельсбергом в 1859 и 1873 году. Сперва получено из четырех анализов среднее $21,84 \text{ CeO}^2$ и в двух анализах $1,28$ кислорода, ныне получено $36,34 \text{ Ce}(\text{SO}^4)^3$, следовательно $21,91 \text{ CeO}^2$. В среднем $21,85 \text{ CeO}^2$ и этому количеству CeO^2 при переходе $\langle 2\text{CeO}^2 \rangle$ в Ce^2O^3 отвечает $1,03$ [124] кислорода, получено $1,28\%$, следовательно весь церий был в виде CeO^2 . *Разность* вычисленного и наблюденного кислорода $= 1,28 - 1,03 = 0,25\%$ *находится в пределе погрешности наблюдения*. Действительно, число $1,28$ получено из двух наблюдений (Ann. Pogg., 108, p. 59), а в других случаях, где есть большее число наблюдений, экстремы представляют еще большую разность: $0,35$ (стр. 49 в 11 наблюдениях), $0,51$ (стр. 51 в 5 наблюдениях), $0,45$ (стр. 52 из 8 наблюдений), $0,52$ (стр. 56 в 8 наблюдениях). Из этого следует, что другого состава окиси, как CeO^2 , мы предполагать не имеем права, а если в соли содержится CeO^2 , то состав ее будет очень прост:



Эта * формула вполне удовлетворяет составу, наблюденному Раммельсбергом, как видно из прилагаемого полного сличения.

* А не формула с $3\text{H}^2\text{O}$, о которой говорит Раммельсберг. Berl. Ber., VI—86.

Найдено Раммельсбергом, средний результат анализа.	Ce = 92			Ce = 138		
	По формуле Раммельсберга			По формуле моей		
	CeSO_4 $2\text{Ce}^{2+}(\text{SO}_4)^3 \left\{ 12\text{H}_2\text{O} \right.$ $9\text{Am}^{2+}\text{SO}_4$			$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ $3\text{Am}^{2+}\text{SO}_4 \left\{ 4\text{H}_2\text{O} \right.$		
	Следует быть	Разность выч. — найд.		Следует быть	Разность выч. — найд.	
Am ²⁺ O 19,17	18,45	+0,72		19,55	—0,38	
SO ³ 50,01	50,47	—0,46		50,13	—0,12	
CeO ² 21,85	22,34	—0,49		21,30	+0,55	
H ² O 8,97*	8,52	+0,20		9,02**	—0,05	
	сред. = ±0,47			сред. = ±0,27		

Из этого сопоставления ясно, что моя формула не только проще Раммельсберговой, но и вдвое точнее ее выражает результат анализа. Уверенность возрастает еще потому, что соли окиси церия вообще разлагаются водою и потому можно ждать больше CeO² в соли кристаллизованной из воды, а не меньше, как то вышло у Раммельсберга (по сравнению с моей формулою), а для NH³ вероятнее ждать потери, чем прибыли, как то вышло у Раммельсберга (по его формуле). Эта прибыль в NH³ тем невероятнее, что три сделанных анализа [125] все дали больше того, что требует формула Раммельсберга. Словом, главная опора возражений Раммельсберга — рассматриваемая соль — говорит больше в пользу CeO², чем в пользу гипотетической окиси, <(Ce²⁺O³ при Ce = 92 или Ce⁴⁺O⁹, если Ce = 138)>, предполагавшейся прежним воззрением, руководившим Раммельс-

* Количество воды по остатку.

** В эксикаторе теряет 6,7% воды, т. е. ровно 3 пая из 4. Согласие моей формулы с данными Раммельсберга еще более возрастает, если принять Ce = 140 (Lieb. Ann. Supp. VIII—187), ибо тогда вычисляется: 19,5 Am²⁺O, 50,0 SO³, 21,5 CeO² и 9,0 H²O, средняя погрешность = ±0,18. ☉

сбергом при составлении его формулы. Я убежден, что сам Раммельсберг должен будет согласиться с моею формулою, которую и он бы наверное нашел, если бы не держался неверного понятия об атомном весе церия.

Затем не остается вновь ни одной соли с высшим окислом, чем CeO^2 , а потому окисел Ce^2O^3 при $\text{Ce}=92$ или Ce^4O^9 при $\text{Ce}=138$, признававшийся прежде Берцелиусом, Германом и др. и ныне еще защищаемый Раммельсбергом, — должен быть причтен к числу воображаемых, а не существующих, а потому все известные соли церия относятся к 3 классам:

I. *Соли закиси*: Ce^2X^6 или CeX^3 . Бесцветны, если нет других красящих окислов, окислительно не действуют, если нет подмеси других окислителей, отвечают закиси Ce^2O^3 (прежней CeO). Многие простые ($\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 + 4-9\text{H}^2\text{O}$; $\text{Ce}^2(\text{NO}^3)^6 12\text{H}^2\text{O}$) и двойные соли ($\text{Ce}^2\text{R}^3(\text{NO}^3)^{12} 24\text{H}^2\text{O}$ *, где $\text{R}=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $\text{CeK}(\text{SO}^4)^2\text{H}^2\text{O}$ **, $\text{CeK}^3(\text{SO}^4)^3$ *** и др.) хорошо исследованы и несомненны (по их составу).

II. *Соли закиси и окиси* состава $\text{Ce}^2\text{X}^6\text{Ce}^2\text{X}^8$, т. е. Ce^2X^7 и может быть еще Ce^3X^8 , но других форм с точностью неизвестно. Эти соли занимают средину между I и III, получаются из солей III класса чрез выделение части кислорода. Вышерассмотренная соль $\text{Ce}^4(\text{SO}^4)^7 24\text{H}^2\text{O}$ относится сюда.

III. *Соли окиси* Ce^2X^8 или CeX^4 отвечают окиси CeO^2 (прежней — Ce^3O^4), желтого или бурого цвета: непрочны, разлагаются легко, переходя в соли II класса, действуют окислительно, переходя в соли I класса, водою часто разлагаются, образуя основные соли $\text{Ce}^2\text{O}^2\text{X}^4$, $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{X}^2$ и др., ибо CeO^2 есть основание слабое. Многие соли несомненны: желтая соль Германа и Раммельсберга $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2 4\text{H}^2\text{O}$,

* Тип солей — весьма хорошо кристаллизующихся — это по способности кристаллизоваться соли равные квасцам.

** А эта соль по составу равна квасцам без воды, в соответственной соли TI и Na такое же количество воды, а в соли аммония 3—4 пая.

*** Эта соль равна предшествующей с заменю воды K^2SO^4 , подобно тому как в $\text{ZnSO}^4 7\text{H}^2\text{O}$ пай воды заменяется K^2SO^4 .

желтая двойная аммиачная соль $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^4[126]3\text{Am}^2\text{SO}^44\text{H}^2\text{O}$, «желтая двойная аммиачная соль $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^43\text{Am}^2\text{SO}^4$ и воды,» выше-разобранная бурая легче растворимая соль и др.

Таким образом разрешается вся та запутанность состава церитовых солей, какую признают прежние исследователи и вместе с ними Раммельсберг. Под указанные типы подходят все изученные Раммельсбергом и другими соединения церия. Посвятив разбору состава солей большинство своей статьи, Раммельсберг в конце ее делает еще два рода замечаний противу предлагаемого мною изменения атомного веса церия. Одни замечания клонятся к тому, чтобы показать, что приписываемое мною место церия (в IV группе и в «восьмом» ряду периодической системы) не отвечает его атом-аналогиям. Эти замечания предполагают уже согласие с системою, «{построенной} по периодическому закону,» что для меня важнее частных и что дает мне право ждать, при отрицании моего мнения, указания другого более соответственного места церия в системе, но этого Раммельсберг не делает, а при прежнем атомном весе церия ему нет места в системе (Lieb. Ann., Supp. VIII), поэтому дальнейшие возражения Раммельсберга сами в себе носят задаток непрочности, что видно и при подробном их разборе. Другой ряд замечаний Раммельсберга основывается на изоморфизме и я последовательно разберу оба класса возражений. ☺

Раммельсберг замечает, что стоя в одной группе с TiO^2 , ZrO^2 , окись церия CeO^2 отличается от них тем, что восстанавливает хлор из HCl , чего не делает ни TiO^2 , ни LaO^2 , ни ThO^2 . ☺ На это надо заметить прежде всего, что в группе Al^2O^3 , In^2O^3 , Tl^2O^3 , равно как и в SiO^2 , SnO^2 , PbO^2 — только один член имеет свойство перекиси. Из того, что H^2TeO^4 действует на HCl окислительно, разве можно заключать, что она не аналогична с H^2SO^4 ? Главную же опору справедливости моего суждения я вижу в последовательности изменения свойств в ряде:

IV группа, { TiO^2 , ZrO^2 , CeO^2 , LaO^2 , ThO^2 .
четные ряды. {

Первые двуокиси кислотны, последние — основания: CeO^2 стоит на грани между теми и другими. А какие свойства надо ждать у окисла, стоящего между кислотными и основными? На это ответит каждый: свойства перекисей, разложение HCl с образованием хлора. TiO^2 , ZrO^2 как кислотные окислы не действуют на HCl , а LaO^2 и ThO^2 — дают соли единственной степени окисления. Значит CeO^2 выделяет хлор с HCl , потому что она есть основание малоэнергическое, с большим содержанием кислорода, а притом ей отвечает низшая степень окисления более прочная и более основная. Это ясно окажется, когда представим, что происходит CeCl^4 , но что она еще менее прочна, чем CuCl^2 , TiCl^3 , PtCl^4 , но дает, как они, низшее, более прочное соединение CeCl^3 , отвечающее закиси; точно так Mn^2O^3 и MnO^2 выделяют с HCl хлор, образуя соль закиси *. Сверх того, Раммельсберг выставляет на вид, что LaCl^4 не летуче, тогда как RCl^4 вообще летучи, на что достаточно напомнить, что SiF^4 есть газ, а другие RF^4 , например, ZrF^4 , вовсе не летучи. В ответ на то, что LaO^2 , Ce^2O^3 разлагают раствор нашатыря, чего не делают другие R^2O^3 , RO^2 , достаточно ответить ссылкой на историю бериллия и на те замечания, которые приведены мною в *Ann. der Ch. u. Pharm., Supp. Band VIII, p. 172*.

Наконец Раммельсберг вновь поднимает вопрос об изоморфизме окисей дидимия Di^2O^3 и кадмия CdO , окиси церия CeO^2 и магнитного железняка Fe^3O^4 и на основании этого отрицает возможность придать окиси дидимия формулу Di^2O^3 , а окиси церия CeO^2 , или требует, чтобы киновари была дана формула Hg^2S^3 . Противу этого достаточно напомнить факты, замеченные многими и в числе их Раммельсбергом. Он сам всего год тому назад (*Berl. Ber., V—18*) выставил изоморфизм FeNb^2O^6 , FeWO^4 , Ta^2O^5 , WO^3 , TiO^2 , согласный с фактами, добытыми и Мариньяком, и надо удивляться, что он не потребовал тогда изменения величины атомного веса всех этих элементов и их аналогов. Вопросы об изоморфизме еще раньше того Лоран,

* Надо ждать более прочного CeF^4 , как MnF^4 , и этот CeF^4 , вероятно, даст двойные соли, такие же, как Zr , Th .

Дана, Мариңьяк поставили уже ясно. Укажу хоть тот факт, что $\langle \text{ZnO} \text{ и } \text{Al}_2\text{O}_3, \rangle \text{CaCO}_3$, KNO_3 и K^2ZrF_6 (Marignac, Annales de Chimie et de Phys. (3). LX), или R^2ZrF_6 , R^2NbOF_5 , $\text{R}^2\text{WO}_2\text{F}_4$ изоморфны. Ясно, что изоморфизм наступает то при полном подобии состава, то при одном равенстве числа атомов и сходстве химических форм и свойств входящих элементов, то при некотором отдаленном сходстве или эквивалентности, но всегда при содержании аналогических элементов. ☉ Изобразив окись церия Ce^2O^4 , мы увидим ее сходство с магнитною окисью Fe^3O^4 *, изобразив [128] $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3 8\text{H}^2\text{O}$ и $\text{Cd}^3(\text{SO}^4)^3 8\text{H}^2\text{O}$, опять увидим сходство, и кто же может поручиться за то, что окись церия действительно имеет частичный вес CeO^2 , а не Ce^nO^{2n} ? Если CaCO_3 и K^2ZrF_6 изоморфны, причем эквивалентные количества $\text{Ca}—\text{K}^2$ и $\text{O}^3—\text{F}^6$ заместили друг друга, то почему же не быть изоморфизму между эквивалентными количествами Di^2 и Cd^3 , ибо оба отвечают H^6 ? Ce^2 в CeO^2 также эквивалентно Fe^3 в Fe^3O^4 . Сверх того правильная кристаллическая форма для окиси церия недостаточно хорошо доказана (Норденшильдом), а в составе сернодидимовой соли есть повод сомневаться еще и ныне (см. Zschische, J. f. pr. Ch., 107—77). Далее Раммельсберг утверждает, что «изоморфизм трех церитовых металлов несомненен». Это неправильно, ибо, наоборот, такой изоморфизм ни разу порядочно не доказан. Заметили, что двойные азотные соли магнезии — и других — и церитов кристаллизациею не разделяются. Тогда думали, что там содержится окись и закись церия, а потому спрашивается с тою или другою окисью Di^2O^3 и LaO^2 — изоморфны? Цшише показал, что эти двойные соли суть соли закиси $\langle (\text{v. Lang}) \rangle$ с *подмесью* солей окиси. Это ныне (Berl. Berichte, VI—86) признал и Раммельсберг, а потому можно подозревать, что *подмешаны* могут быть и соли Di и La . Я думаю, что между окисями Di и La именно нет изоморфизма,

* Это отношение подобно отношению TiO^2 и WO^3 или Ti^3O^6 и W^2O [128] или отношению колумбита и вольфрама. ☉ Раммельсберг старается оправдать изоморфизм подобных случаев равенством их химического строения, но, говоря строго, надо видеть прежде всего изоморфизм при разном числе атомов, а сходство строения есть и у соли дидимия и кадмия при любом способе их изображения.

потому что мне удавалось очищать лантан от дидима, кристаллизуя двойную азотно-аммиачную соль лантана, дидим остается в растворе. То же делается и тогда, когда по способу Мозандера разделяют сернокислые соли. А если при этом и получают в некоторый момент соли, содержащие и La и Di, то ведь выше мы видели смешанные соли закиси Ce^2O^3 и окиси CeO^2 , а я именно и утверждаю, что окись дидимия составлена как Ce^2O^3 , а окись лантана как окись CeO^2 , а потому, признавая смешанные соли закиси и окиси церия Ce^2O^3 и CeO^2 , надо допустить возможность смешанных солей Di^2O^3 и LaO^2 *.⁹ [129] По соображениям вышеизложенным я отрицаю значение возражений Раммельсберга и думаю, что факты, им самим доставленные и приведенные, подкрепляют, а не отвергают предложенное мною изменение в атомном весе церия. Итак: 1) Периодическая законность заставляет изменить атомные веса Ce, Di, La так, что кислородные соединения этих металлов суть Ce^2O^3 , CeO^2 , Di^2O^3 $\langle(?)\rangle$ и LaO^2 $\langle(?)\rangle$. 2) Анализы цериевых солей, сделанные Раммельсбергом, точнее, чем при прежнем представлении выражаются при новой формуле окиси церия CeO^2 . 3) Допускавшиеся прежним представлением окислы церия с содержанием кислорода, большим чем в CeO^2 (например, Ce^2O^3 , если $\text{Ce}=92$, при новом пае $\text{Ce}=138$, Ce^4O^9) не существуют. 4) Новые атомные веса: $\text{Ce}=140$ (138?), $\text{Di}=138?$ и $\text{La}=180$ $\langle(?)\rangle$ удовлетворяют аналогиям окисей этих металлов, и дают возможность объяснить окислительную способность CeO^2 . 5) Так как известны случаи изоморфизма между сходными телами, составленными не из одинакового числа атомов (например, $\langle\text{ZnO}$ и $\text{Al}^2\text{O}^3\rangle$, CaCO^3 и K^2ZrF^6 , FeNb^2O^6 и FeWO^4 , NH^4X и KX), то существование изоморфизма между Ce^2O^4 и Fe^3O^4 или между $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^38\text{H}^2\text{O}$

* По поводу вопросов об изоморфизме нельзя при современном состоянии дела не обратить внимания на блистательные соображения, развитые в этом отношении Лораном в его *Méthode de Chimie*. Исследования Ма[129]риньяка над двойными фтористыми солями и Вырубова над железисто-синеродистыми солями указывают путь, которому надо следовать в разработке вопросов этого рода, и умножение работ этого рода весьма желательно для молекулярной механики твердых химических соединений.

и $\text{Cd}^3(\text{SO}^4)^38\text{H}^2\text{O}$ не требует изменения принятых мною атомных весов. 6) Изоморфизм окисей церитовых металлов не доказан, и так как существуют смешанные соли, образованные закисью и окисью церия, то взаимное смещение солей Ce, Di, La не говорит ни за, ни против той или другой формы окислов этих металлов. ☉
7) Так как ни теплоемкость церия, определенная мною, ни атомологические отношения окислов церия, ни состав церовых солей, ни скудные сведения об изоморфизме не противоречат новому атомному весу церия, так как при нем все факты, известные для этого металла, понимаются точнее, проще и без допущения гипотетической степени окисления, и так как новый атомный вес церия вызван замеченным мною законом периодичности, в точности которого нет никакого повода сомневаться, то я утверждаю, что Раммельсберг не имел права сказать, что предположенное мною изменение в атомном весе церия нельзя допустить; а ныне еще с большим, чем прежде, правом можно утвержд[130]дать, что прежний атомный вес церия должен быть заменен новым $\text{Ce}=140$, предугадываемым по закону периодичности.

Сверх того, я полагаю, что ныне не должно и невозможно делать какие-либо точные соображения об элементах, минуя закон периодичности, как, обсуждая сложные тела, нельзя уже обойти законы частиц, замещений и предела. Это основное положение и заставило меня в подробности разобрать возражения, представленные Раммельсбергом.

Февраля, 1873 г. ☉

(ЖРХОиФО, т. V, вып. 3, 1873, отд. 1, стр. 119—130)

ЗАМЕТКА
ПО ПОВОДУ ОТКРЫТИЯ ГАЛЛИЯ

[969] В 1869 году * я высказал следующий закон, именуемый *периодическим*:

«Свойства простых тел, состав их соединений так же как и свойства этих последних суть периодические функции атомных весов элементов».

Из различных применений этого закона, я приведу только следующие:

- 1) Этот закон составляет основание полной системы элементов: ☉

* «Журнал Русского Химического общества», т. I, стр. 60. Периодический закон нашел применение во II томе (1870—1871) моего сочинения (на русском языке) *«Основы химии»*. Наиболее полная статья об этом законе помещена в *Анналах Либиха* (Supplement Band VIII, стр. 133, 1871) в переводе г-на Вредена. ☉

☉ ☉	Первая группа	Вторая группа	Третья группа	Четвертая группа	Пятая группа	Шестая группа	Седьмая группа	Восьмая группа
Ряды	»	»	»	RH ⁴	RH ³	RH ²	RH	(R ² H)
1 . .	R ² O	RO	R ² O ³	RO ²	R ² O ⁵	RO ³	R ² O ⁷	(RO ⁴)
2 . .	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3 . .	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35 Cl	
4 . .	K 39	Ca 40	? 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56, Co 59, Ni 59, Cu 63
5 . .	(63 Cu)	65 Zn	68 ?	72 ?	75 As	78 Se	80 Br	
6 . .	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	Ru 104, Rh 104, Pt 106, Ag 108
7 . .	(108 Ag)	112 Cd	113 In	118 Sn	122 Sb	125 Te	127 J	
8 . .	Cs 133	Ba 137	? Di 138	Ce 140	»	»	»	»
9 . .	»	»	»	»	»	»	»	»
10 . .	»	»	Er 178	? La 180	Ta 182	W 184	? 190	Os 195, Ir 197, Pt 198, Au 199
11 . .	(199 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi	»	»	
12 . .	»	»	»	Th 231	»	U 240	»	»

[970] 2) Периодический закон требует изменения атомных весов некоторых металлов, еще недостаточно изученных:

Атомные веса металлов и формулы их окисей			
	Числа, принятые прежде	Числа, предло- женные мною	
Индий . .	75 InO	113 In ² O ³	{ Удельная теплоемкость индия, определенная с одной стороны г. Бунзеном и с другой — мною (<i>Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg</i> , т. VIII, стр. 45) подтвердила это изменение
Уран . . .	120 U ² O ³	240 UO ³	
Церий . .	92 CeO Ce ³ O ⁴	138 Ce ² O ³ CeO ²	{ Г. г. Раммельсберг и Роско (<i>Berichte der deutschen Chemischen Gesell.</i> , т. V, стр. 1003 и т. VII, стр. 1131) приняли мое предложение. ☉
Торий . . .	116 ThO	232 ThO ²	
Иттрий . .	60 YO	90 Y ² O ³	{ Удельная теплоемкость металла (<i>Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg</i> , т. VIII, стр. 45), а также состав его солей (<i>Lieb. Ann.</i> , т. CLXVIII, стр. 46) очевидно подтвердили мои предложения. ☉
Эрбий . . .	114 ErO	171 Er ² O ³	
Дидим? или	около	138 R ² O ³	
Лантан?			
	92 RO		{ Г. Клеве (см. <i>Berichte der deutschen chemischen Gesell.</i> , т. VIII, стр. 129), приняли мои формулы R ² O ³ . ☉

3) Периодический закон указывает пробелы, которые еще существуют в системе известных элементов и позволяет предвидеть свойства неизвестных элементов, так же как и свойства их соединений. Так, например, имеются два пробела в группах III и IV пятого ряда. Я назвал эти элементы, которые предстоит открыть, *экаалюминием* El и *экасилицием* Es .

Свойства экаалюминия, согласно периодическому закону, должны быть следующие. ☺ Его атомный вес будет $El=68$; его окись будет иметь формулу El^2O^3 ; его соли выразятся формулой ElX^3 . Так, например, хлорид (единственный?) экаалюминия будет $ElCl^3$; он даст при анализе 39% металла и 61% хлора и будет более летучим, чем $ZnCl^2$. Сульфид El^2S^3 или окисульфид $El^2(S,O)^3$ должен осаждаться сероводородом и будет нерастворим в сернистом аммонии. Металл будет легко получаться восстановлением; его плотность будет 5,9; следовательно, [971] его атомный объем будет 11,5; он будет почти нелетучим и будет плавиться при довольно низкой температуре. При соприкосновении с воздухом он не будет окисляться; накаливаемый до-красна, он будет разлагать воду. Чистый и расплавленный металл будет лишь медленно подвергаться действию кислот и оснований. Окись El^2O^3 будет иметь удельный вес около 5,5; она должна быть растворима в сильных кислотах, должна образовывать аморфный гидрат, не растворимый в воде, растворяющийся в кислотах и щелочах. Окись экаалюминия будет образовывать соли нейтральные и основные $El^2(OH, X)^6$, но не кислые соли; квасцы $ElK(SO^4)^2 \cdot 12H^2O$ будут более растворимы, чем соответствующая соль алюминия, и — менее способны к кристаллизации. Так как основные свойства у El^2O^3 более резко выражены, чем у Al^2O^3 , и — менее, чем у ZnO , надо ожидать того, что он будет осаждаться карбонатом бария. Так как летучесть, равно как и другие свойства соляных соединений экаалюминия являются средними между теми же свойствами алюминия и индия, то вероятно, что стоящий под вопросом металл будет открыт спектральным анализом, как были открыты индий и таллий.

Эти признаки экаалюминия были получены («Журнал Русского Химического Общ.», 1871, т. III, стр. 47) из рассмотрения его места в периодической системе элементов:

Ряды	2-я группа	3-я группа	4-я группа	5-я группа
3 . . .	Mg	Al	Si	P
5 . . .	Zn	El	Es	As
7 . . .	Cd	In	Sn	Sb

Кроме того, следует заметить, что до открытия периодического закона было невозможно предсказывать еще неизвестные элементы и определять их свойства.

Г. Лекок де Буабодран, применив свой новый метод спектрального анализа, только что объявил (*Comptes rendus*, p. 493) о присутствии в цинковой обманке из Пьеррфита (Пиренеи) нового металла, который он назвал *галлием*. Способ, каким он был открыт, метод отделения (осаждение с помощью H^2S раньше Zn) и некоторые описанные свойства (осаждение с помощью $BaCO^3$, растворимость гидрата в аммиаке, степень летучести и т. д.) заставляют допустить, что этот новый металл есть не что иное, как экаалюминий. Если дальнейшие исследования подтвердят идентичность свойств, которые я только что указал, для экаалюминия, со свойствами галлия, то это будет поучительный пример полезности периодического закона.

Надо надеяться, что открытие экасилиция $Es=72$ (EsO^2), [972] предполагаемые свойства которого описаны в *Журнале Либиха* (Suppl. Bd. VIII, стр. 171),^o не замедлит осуществиться. Его надо искать прежде всего около мышьяка и титана.

(*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*,
Париж, т. 81, 1875, стр. 969—972)

РЕФЕРАТ СООБЩЕНИЯ
«ЗАМЕТКА О „РЕДКИХ“ МЕТАЛЛАХ
И ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ»

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ
Р. Ф.-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

8 октября 1881 г.

[517] Д. Менделеев сообщил, по поводу многих вновь открытых Мариньяком, Деляфонтеном, Клеве и Нильсоном церитовых и гадолинитовых металлов, ⁹ что по способам отделения (различная растворимость двойных солей в растворе K^2SO^4 , неодинаковая разлагаемость азотнокислых солей, различная растворимость муравьиных солей и различная энергия основных свойств) и по способам различения (окисляемость, цвет солей и окислов, спектр светящий и спектр поглощения и эквивалент окиси) их друг от друга — ныне должно считать твердо установленными, кроме давно известных Ce, La, Di, Y, лишь те два: скандий Sc и иттербий Yb, которые в чистом виде получены Нильсоном и лишены спектра поглощения. Остальные, особенно же дающие такой спектр, по всей вероятности, содержат еще смесь, как это доказано относительно прежнего эрбия, признававшегося Бунзеном и Баром, а также Клеве, за самостоятельный элемент и оказавшегося с содержанием Sc, Yb, Er, Tr и др. Руководствуясь величиною эквивалента (к воде) окиси, можно видеть, что все церитовые и гадолинитовые металлы распадаются на следующие группы: 1) окись скандия 45,35; 2) окись иттрия 75,7; 3) окись лантана 108, церия 110, дидимия 114; сюда же

окись филиппия (Деляфонтен) 99, тербия 115 (Мариньяк), эрбия 117,7 (Мариньяк) или 127 (Клеве), $Y\alpha$ 120 и $Y\beta$ 115,6 (Мариньяк); 4) окись иттербия 130,3; тория 131 и еще сомнительная деляфонтеновская [518] окись деципия 130. Так как разность в эквиваленте окисей разных групп близка к 30, то, придав окисям состав R^2O^3 , получим для металлов разность, близкую к 45, т. е. к обычной разности между металлами разных периодов системы. Так, как исследования Нильсона и Клеве показали, что скандий по величине атомного веса (44) и по свойству своих соединений вполне отвечает предугаданному Менделеевым, при развитии периодической системы, экабору, то положение этого последнего в системе элементов не подлежит ни малейшему сомнению, тем более, что самостоятельность скандия утверждается тем, что он даст нерастворимую (в растворе K^2SO^4) двойную сернокислую соль (у BeO — она растворима) и имеет исключительно малый эквивалент окиси. Столь же явственно положение Y , La , Ce и Th в четных рядах системы и в соседстве с Ti , Zr , Nb и Ta , сопутствующими в природе аналоги Ce и Y . Положение Yb , если его окиси придать состав Yb^2O^3 — а потому, считая $Yb=173$ (по Нильсону) вслед за $Sc=44$, $Y=89$, $La=138$, можно также считать отвечающим главным свойствам, указанным Мариньяком и Нильсоном для иттербия (заменившего прежний эрбий), хотя объем окиси для такого положения немного мал, потому что объемы Sc^2O^3 35, Y^2O^3 45, La^2O^3 50, Yb^2O^3 43. Положение дидимия в V группе, считая окись его Di^2O^3 и высшую степень окисления Di^2O^5 , как можно было прежде предполагать, ныне утверждает г. Браунер, по новому ряду своих еще не опубликованных исследований, письменно мне сообщенных. ☺ Судя по атомному весу $Di=146$ и по отсутствию признаков полной чистоты дидимовых солей, можно, однако, думать, что в истории дидимия, как и других церитовых и гадолининовых, дающих спектр поглощения, — еще наступит дальнейшая и подробнейшая разработка. Таким образом те из металлов этой группы, которые наилучше исследованы, находят уже ныне определенное место в периодической системе элементов, и нет пока для них нужды, как думают Нильсон и Пе-

терсон (Berl. Ber. 1880 г., стр. 1459), видоизменять эту систему, а другие их аналоги надо лучше исследовать, чем ныне, чтобы сделать о них правильное суждение. Особенно важными кажутся Менделееву три обстоятельства, мало ныне обращающие внимание исследователей: 1) получение и изучение высших степеней окисления, особенно образование их в присутствии щелочей и сильных окислителей; 2) возможность существования основных солей, [519] подобных UO^2X^2 , ZrOX^2 и 3) уже доказанная для окиси тория возможность метавидоизменения, заставлявшая Бара сперва признавать как особый металл вазий, оказавшийся торием. Далее Менделеев указал, что, расположив элементы по периодической системе в том виде, как здесь приложено, становится очевидным, что все церитовые и гадолинитовые, хорошо исследованные становятся вместе, и рядом со своими спутниками, притом бесцветные (Sc, Y, La, Yb, Th) заняли свободные места III и IV группы, а для недостаточно исследованных остается еще довольно свободных мест, и рядом с такими элементами, которые дают много окрашенных соединений. Так, между Ce и Th должен быть элемент, высшая окись которого будет иметь эквивалент около 105, низшая около 135; за Mn должен следовать экамарганец с атомным весом около 100 и его соединения, [520] конечно, будут цветные, у окиси RO эквивалент будет 116, у окиси R^2O^3 около 83 (если он дает соли RX^3 , а если образует основные, например, $\text{R}^2\text{O}^2\text{X}^2$, то высший эквивалент); он будет давать окрашенные окислы и станет окисляться в RO^2 , RO^3 и R^2O^7 . Некоторую уверенность в том, что периодический закон будет хорошо применяться именно к церитовым и гадолинитовым металлам, Менделеев основывает на том, во-первых, что предложенное им в 1870 г.* на основании периодического закона изменение атомного веса Ce, Y и т. п. (из RO в R^2O^3), ныне оправдано многими новыми наблюдениями и исследованиями и принято сперва Клеве, а потом и всеми другими, а во-вторых,

* Bulletin de l'Ac. de Sc., 1870, t. VIII.©

на том, что, допустив приложимость периодического закона именно к этим металлам, Менделеев в 1871 г.* предсказал свойства экабора, ныне совершенно оправдавшиеся в работах Клеве и Нильсона над скандием, как признают они сами (Nilson, *Berichte d. Deutsch. ch. Gesell.*, 1880, p. 1442 и 1450, Cleve, *Ofvesigt of kongl. Vet.-Acad. Forhandl.* 1879, № 7, Stockholm, p. 9), а этого бы не случилось, если бы периодическая система не дала возможности правильно понимать и охватить свойства церитовых и гадолинитовых металлов. Затем Менделеев *упомянул*, что предлагаемое Нильсоном и Петерсоном возвращение к прежней формуле окиси бериллия Be^2O^3 не должно допустить, ибо атомная теплоспособность при переходе от Li к B и C чрез Be должна быть именно такова, какою ее нашли эти исследователи. ☉ А уменьшение атомной теплоспособности с возрастанием нелетучести в ряде Li (6, 6), Be (3, 8), B (2, 6), C (2, 4) имеет тот же смысл, как и в ряде Na (6, 7), Mg (5, 9), Al (5, 5), Si (4, 6). Еще менее допустимо предложенное Этаром перемещение B из III группы в V, тем более, что существование BOCl^3 , указанное Конклером, еще очень сомнительно с чисто фактической стороны, хотя по смыслу периодической системы (Lieb. Ann. Suppl. VIII, p. 228) можно для бора ждать соединений типа BX^5 ; тем более, что борнофтористоводородная кислота BNF^4 давно известна.

* «Журн. Русск. Химич. общ.», 1871 г., вып. 2; Lieb. Ann. Suppl. VIII, p. 198. ☉

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ФАРАДЕЕВСКОЕ ЧТЕНИЕ (FARADAY LECTURE)
В ЛОНДОНСКОМ ХИМИЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ,

23 мая/4 июня 1889 года

Мм. Гг.

[39] Высокая честь, оказанная Великобританским Химическим Обществом, призвавшим меня почтить всемирное имя Фарадея научным сообщением, заставляет меня избрать его предметом периодический закон, как такое химическое обобщение, которое в последние годы обратило на себя общее внимание.

В непрерывном поступательном движении наук полезно по временам делать обзор пройденного пути, особенно по отношению к новым понятиям, назначенным для обобщения фактического запаса, ежедневно прибывающего из лабораторий, которые кладут на современное движение наук отпечаток, незнакомый не только древности, но даже прошлому столетию. Мысль Бакона и Декарта подчинить строй наук единовременно опыту и умозрению в их взаимной связи — нашла в отношении к химии только чрез посредство этих институтов свое настоящее осуществление, потому что опыт умножился и расширился. Под его всепроникающим контролем быстро укрепляется — даже не зрелое, но правильно поставленное суждение, сглаживается и улучшается поспешное и скоро теряет призрачный блеск неосновательное и предвзятое, если только оно

способно давать логические следствия, подлежащие опытной проверке. Волей или неволей в науке мы все рано или поздно обязаны подчиниться — не тому, что привлекательно, с той или другой стороны, а лишь тому, что представляет согласие обобщения с опытом, то есть проверенному обоб[40]щению и проверенному опыту. Давно ли многим не хотелось признать всеобщности закона Авогадро и Ампера, столь широко примененного Жераром? Еще и ныне слышны голоса противников; они свободно раздаются, но звучат напрасно, пока не говорят проверенными фактами. Из поразительных наблюдений, доставленных спектроскопом и давших возможность химического анализа недосыгаемых миров, казалось, вот, вот постигнутся самые атомы и для них наступит эпоха анализа, но лабораторная разработка предмета показала, что спектры определяются не прямо атомами, а зависят от частиц, в которые сложились атомы; поэтому стало ясно, что сперва надо собрать побольше проверенных фактов, чтобы иметь право извлекать из них новые выводы, могущие стать в уровень с привычным химическим обобщением, состоящим в понятиях о простых телах и атомах. Но как тень, листья и корни живущих растений вместе с остатками отживших помогают росту возникающих вновь и гарантируют пышный цвет всему живому, так уцелевшие обобщения с остатками отживших — помогают росту научной производительности и гарантируют пышное развитие науки под лучами центров научной энергии. Такие центры в наше время образуют научные ассоциации и общества. Перед одним из сильнейших и старейших я решаюсь сделать обзор протекшего двадцатилетия того обобщения, которое известно под именем периодической законности, как в марте 1869 года перед другим, совсем тогда еще молодым — Русским — Химическим Обществом решился изложить свои мысли об этом предмете, вложенные в сочинение «Основы химии», которое я тогда писал.

Не вдаваясь в подробности, приведу те выводы, которые тогда (1869 г.) сделал, сохраняя слова подлинника:

«1) Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную *периодичность* свойств».

«2) Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs)».

«3) Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует, так называемой, их *атомности* и, до некоторой степени, различию химического характера, что видно ясно в ряде: Li, Be, B, C, N, O, F и повторяется в других рядах».

[41] «4) Распространеннейшие в природе простые тела имеют *малый* атомный вес».

«5) *Величина* атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела».

«6) Должно ожидать открытия еще многих *неизвестных* простых тел, например сходных с Al и Si, элементов с весом атома от 65 до 75».

«7) Величина атомного веса атома элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии. Так пай Te должен быть не 128, а 123—126».

«8) Некоторые *анalogии* элементов открываются по величине веса их атома».

«Цель моей статьи была бы совершенно достигнута, если бы мне удалось обратить внимание исследователей на те отношения в величине атомного веса *несходных* элементов, на которые, сколько то мне известно, до сих пор не обращалось почти никакого внимания. Полагаю, что в задачах этого рода лежит разрешение одних из наиболее важных вопросов нашей науки».©

Еще ныне, через 20 лет, эти положения можно выставить, как сущность всем уже известной периодической законности.

Вникая в эпоху конца 60-х годов, должно указать на три ряда данных, без которых нельзя было бы явиться периодической законности, а в связи с которыми ее появление становится понятным и естественным.

Во-первых, тогда сделались несомненными величины атомных весов, чего лет за десять перед тем вовсе не было, как видим уже

из того, что в 1860 году собирался съезд химиков всех стран в Карлсруэ именно для того, чтобы достичь какого-либо соглашения в отношении если не идей, касающихся атомов, то по крайней мере их условного означения.⊙ Многие из присутствующих вероятно помнят, сколь напрасно было желание достичь конкордата и сколько почвы выиграли на этом съезде последователи унитарного учения, блестящим представителем которых явился Канницаро. Я живо помню впечатление его речей, в которых не было компромиссов, но слышалась сама истина, взявшая за исход понятия Авогадро-Жерара и Реньо, тогда еще далеко не всеми признававшиеся. И хотя конкордат не удался, но цель съезда была достигнута, потому что не прошло нескольких лет, как идеи Канницаро оказались единственными, могущими выдерживать критику и дать понятие об атомах, как «наименьшем количестве [42] элементов, входящих в частицы их соединений». Только такие истинные, а не какие-либо условные, атомные веса могли подлежать обобщению. Достаточно для примера указать на то, что ныне ясно и прямо видно отношение:

$$\begin{array}{lll} \text{K} = 39 & \text{Rb} = 85 & \text{Cs} = 133 \\ \text{Ca} = 40 & \text{Sr} = 87 & \text{Ba} = 137. \end{array}$$

А если сравнивать эквиваленты, бывшие до тех пор в ходу:⊙

$$\begin{array}{lll} \text{K} = 39 & \text{Rb} = 85 & \text{Cs} = 133 \\ \text{Ca} = 20 & \text{Sr} = 43,5 & \text{Ba} = 68,5, \end{array}$$

то вовсе исчезает та ответственность изменений атомных весов, которая с истинными атомными весами столь очевидна.

Во-вторых, в 60-х годах, даже в 50-х, уже было совершенно очевидно, что между атомными весами сходственных элементов существует некоторое общее простое отношение. Гладстон, Гмелин, Кремерс, Кук, Ленссен, Петтенкофер, а особенно Дюма выставили

много для этого фактов. Так Дюма сравнивает с органическими радикалами группы аналогов:

	Разн.		Разн.		Разн.		Разн.
Li	7	Mg	12	P	31	O	8
Na	23 16	Ca	20 8	As	75 44	S	16 8
K	39 16	Sr	44 3.8	Sb	119 44	Se	40 3.8
		Ba	68 3.8	Bi	207 2.44	Te	64 3.8

и выставляет отношения иногда поразительные, например, для:

$$\begin{aligned}
 F &= 19 \\
 Cl &= 35,5 = 19 + 16,5 \\
 Br &= 80 = 19 + 2 \cdot 16,5 + 28 \\
 J &= 127 = 2 \cdot 19 + 2 \cdot 16,5 + 2 \cdot 28
 \end{aligned}$$

Штреккер (A. Strecker) в своей книге «Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente» (1859, Braunschweig), делая свод данных, относящихся к этому предмету, и выставив примечательный ряд эквивалентов: Cr=26,2; Mn=27,6; Fe=28; Ni=29; Co=30; Cu=31,7; Zn=32,5, ясно видит, что «Es ist wohl kaum anzunehmen, dass alle im Vorhergehenden hervorgehobenen Beziehungen zwischen den Atomgewichten (oder Aequivalenten) in chemischen Verhältnissen einander ähnlichen Elemente bloss zufällig sind. Die Auffindung der in diesen Zahlen durchblickenden *gesetzlichen* Beziehungen müssen [43] wir jedoch der Zukunft überlassen»*. В подобных сопоставлениях и мнениях видны действительные задатки и вызов периодической законности; она имела под собой к 60-м годам подготовленную почву и если высказана с определенностью лишь к концу 60-х годов, то этому причину,

* «Вышевыставленные отношения между атомными весами (или эквивалентами) химически сходственных элементов, конечно, едва ли могут быть приписаны случайности. Но ныне мы должны предоставить будущему отысканию *законности*, проглядывающей между указанными числами». ©

по моему мнению, должно искать в том, что сравнению подвергали только элементы, сходственные между собой. Однако мысль сличить все элементы по величине их атомного веса до того была чужда общему сознанию, что ни «vis tellurique» *De Chancourtois*, ни «Law of Octaves» *Newlands* не могли обратить на себя чьего-либо внимания, хотя у них обоих, как у Дюма и Штреккера, видно еще больше, чем у Петтенкофера и Ленссена, приближение к периодическому закону и даже его зародыш. Задача мало двигалась при этих новых попытках к своему решению, потому что факт и в них все же ставился впереди, и закон не мог привлекать внимания, когда в одну «октаву» без всякой видимой связи ставились такие элементы, как:

1-я «октава»	Newlands:	H, F, Cl,	Co и Ni,	Br,	Pd, J,	Pt и Ir
7-я	»	O, S, Fe,	Se,	Rh и Ru,	Te, Au, Os	или Th.

Сближения такого рода казались случайными, тем более, что в «октаве» оказывалось иногда не по 8, а 10 элементов и когда Ba и V также ставились на одно место, как Co и Ni или Rh и Ru*. Плод, однако, зрел, и я вижу ныне ясно, что Штреккер, де Шанкуртуа и Ньюландс стояли впереди всех на дороге к периодическому закону и им недоставало только решимости поставить дело на подобающую ему высоту, с которой видны закон и рефлекс закона на факты.

Третье обстоятельство, вызвавшее периодическую законность химических элементов, состояло в накоплении к концу 60-х годов таких новых сведений о редких элементах, которые открыли их разносторонние связи между собой и с другими элементами. Особенно важное значение имели исследования Мариньяка над ниобием и Сэра Генри Роско над ванадием. По[44]разительная степень сходства, с одной стороны, ванадия с фосфором, а с другой — ванадия с хромом, которая так вырисовалась в исследовании этого

* Судя по книге: *J. A. R. Newlands «On the discovery of the Periodic Law»* (1884, London), pag. 14: On the Law of Octaves (from the «Chemical News» Vol. XII, pag. 83, Aug. 18, 1865).

элемента, заставляла невольно сопоставить: $V=51$ с $Cr=52$, $Nb=94$ с $Mo=96$ и $Ta=182$ с $W=184$, а в то же время $P=31$ с $S=32$, $As=75$ с $Se=79$ и $Sb=120$ с $Te=125$. От подобных сближений уже один шаг до периодической законности.

Таким образом периодическая законность прямо вытекла из запаса сближений и проверенных сведений, существовавших к концу 60-х годов, она есть их свод в одно более или менее систематическое, цельное выражение. В чем же причина того особого значения, которое периодическая законность приобрела с тех пор и которое заставляет смотреть на нее, как на обобщение, уже давшее кое-что совершенно неожиданное в химии, обещающее дать еще многое впереди и кладущее на многие стороны химических исследований особый, оригинальный отпечаток? Попытке ответить на этот вопрос посвящается остальная часть моего сообщения.

На первом плане здесь стоит то обстоятельство, что лишь явившись на свет, закон этот потребовал изменить многое из того, что химики привыкли считать фактически верным и определяемым всем запасом существующих сведений. К краткому изложению этого я обращусь далее, а теперь замечу только, что, потребовав уступки от фактов, периодический закон сразу заявил себя с той стороны, которая легко могла его сломить в самом зародыше. Первые требования, им заявленные в протекшие 20 лет, удовлетворились почти сполна, факты уступили закону, показав, что он сам есть верное отвлечение от проверенных фактов. Но наши отвлечения от фактов нередко относятся к таким частностям нашей богатой фактами науки, что только те обобщения, которые обнимают обширный и важный круг явлений, могут привлекать общее внимание. Каких сторон коснулся периодический закон — это мы теперь и рассмотрим.

Важнее всего отметить здесь то обстоятельство, что периодические функции давно известны и очевидны для выражения зависимостей многих явлений от перемены времени и места, они стали привычны уму, когда дело идет о замкнутых формах движений или о всяких отклонениях от устойчивого положения, подобных ко-

лебаниям маятника. Такая-то периодическая функция для элементов оказалась явной в зависимости от массы или веса [45] атомов. Первичное понятие о массе вещества вообще, или в частности о массе атомов принадлежит к числу категорий, которых дисциплина наук, до поры до времени, не допускает трогать, так как ничто ныне не дает нам способов расчленить, анализировать это понятие. Все же, что было известно в отношении к функциональной зависимости от масс, ведя свое начало от Галилея и Ньютона, показывало, что, по мере возрастания массы, переменные функции падают или растут, как притяжение небесных светил. Всегда выражение явлений оказывалось пропорциональным массе и не было ни разу, чтобы с возрастанием массы начиналось, через некоторый период, повторение свойств, как оказалось в периодической законности для химических элементов. Это составило такую новость в изучении явлений природы, которая хотя не тронула завесы, скрывающей от нас истинное понятие о массах, но указала на то, что разрешения понятия о массах вообще должно искать в массах атомов, тем более, что всякие массы суть не что иное, как суммы или сложения тех химических атомов, которые лучше было бы называть химическими индивидуумами. Замечу кстати, что хотя греческое слово *атом* в латинском переводе значит именно — *индивидуум*, но обычай и история явно и резко их отличили друг от друга, и современные химические понятия об атомах ближе подходят к латинскому термину, чем к греческому, хотя ныне в нем есть свой особый смысл, не известный классикам. Периодический закон уловил способность наших химических индивидуумов производить гармоническую — в зависимости от масс — повторяемость свойств. Другие повторяемости подобного рода, подмечаемые в природе, естествознание давно привыкло точно выражать и схватывать в тисках математического анализа для обработки терпугом опыта. И эти орудия знания давно бы осилили представившуюся в химических элементах задачу, если бы периодическая законность не выставила еще нового обстоятельства, кладущего на периодическую функцию элементов особый, самобытный отпечаток.

Откладывая на оси абсцисс величины, пропорциональные углам, и восстанавливая ординаты, пропорциональные синусам или другим тригонометрическим функциям, получают периодические кривые гармонического характера. И на первый раз кажется, что с возрастанием атомного веса функции свойств элементов изменяются подобным же, гармоническим образом. Но здесь вовсе нет [46] той сплошности или непрерывной последовательности, какие выражаются в подобных кривых, так как в периоде содержится не все бесконечное множество точек, линию образующих, а только некоторое *конечное* число. В примере это, надеюсь, станет очевидным. Атомные веса: $Ag = 108$; $Cd = 112$; $In = 113$; $Sn = 118$; $Sb = 120$; $Te = 125$; $J = 127$, изменяются последовательно, и вместе с тем последовательно изменяется много свойств, что и составляет сущность периодической законности. Так, например, удельный вес написанных простых тел постепенно убывает:

10,5 8,6 7,4 7,2 6,7 6,3 4,9;

содержание кислорода в высших солеобразных окислах, ими образуемых, возрастает:

Ag^2O Cd^2O^2 In^2O^3 Sn^2O^4 Sb^2O^5 Te^2O^6 J^2O^7 .

Но соединять вершины ординат, выражающих одно из таких свойств, сплошной кривой значило бы отрицать Дальтонов закон кратных отношений. Между серебром, дающим $AgCl$ и кадмием, образующим $CdCl^2$, не только нет промежуточных элементов, но по смыслу периодической законности и быть не может, так что сплошная кривая извратила бы смысл дела, заставляя ждать во всех точках кривой реальных элементов и им отвечающих свойств. Периоды элементов носят таким образом иной характер, чем привычные периоды, геометриями столь просто выражаемые. Это точки, числа, это скачки массы, а не ее непрерывные эволюции. В этих скачках, без всяких переходных ступеней и положений, в этом отсутствии каких-либо переходов между серебром и кадмием, или, например, между алю-

минием и кремнием должно видеть такую задачу, к которой прямое приложение анализа бесконечно малых непригодно. Поэтому тригонометрические функции, предложенные Ридбергом и Флавицким, или качание маятника, по Круксу, или кубические кривые Рев. Гугтона, прилагавшиеся для выражения периодического закона, не могут выразить, по существу дела, периодичности химических элементов. И если геометрический анализ коснется этого предмета, он должен будет приобрести здесь особое видоизменение. Здесь особым способом должны выступить не только большие периоды, подобные периоду:

K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br,

но и малые периоды, подобные:

[47] Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl.

Только в «теории чисел» есть задачи, напоминающие здесь предстоящую. Две из попыток алгебраически выразить атомные веса элементов кажутся достойными внимания, хотя обе нельзя считать ни законченными, ни обещающими окончательно выяснить задачу периодического закона. Попытка Милльса (E. I. Mills, 1886) даже и не стремится к этому. Автор считает, что все атомные веса элементов выражаются показательной функцией:

$$15(n - 0,9375^t),$$

где n и t изменяются как *целые числа*, например для кислорода $n=2$, $t=1$, откуда атомный его вес $=15,94$; для Cl, Br и J величина $n=3$, 6 и 9, а значение $t=7$, 6 и 9; для K, Rb и Cs величины $n=3$, 6 и 9, а значение $t=14$, 18 и 28. Другая попытка, принадлежащая Б. Н. Чичерину (1888), ставит задачу периодического закона на первый план, но до сих пор коснулась ближе только щелочных металлов. Чичерин прежде всего заметил простое отношение между объемами атомов всех щелочных металлов. Эти объемы сообразно с его выводом можно принять равными:

$$A(2 - 0,00535 An),$$

где A есть вес атома и где $n=8$ для Li и Na, для K=4, для Rb=3, для Cs=2. Если бы n оставалось при возрастании A равным 8, то при $A=46\frac{2}{3}$ объем бы вышел=0, а при $A=23\frac{1}{3}$ достигался бы наибольший объем. Близость числа $46\frac{2}{3}$ к той разности, которая встречается между атомными весами аналогов (например Cs—Rb, J—Br и т. п.), близость числа $23\frac{1}{3}$ к атомному весу натрия, необходимость целых чисел для n и многие иные стороны дела склоняют Б. Н. Чичерина видеть в подмеченных им отношениях ключ к пониманию природы элементов, для суждения о чем должно ждать его полной системы. Ныне же можно сказать с уверенностью лишь то, что попытки, подобные двум упомянутым, должны повторяться и умножаться, потому что периодический закон явно показал, что масса атомов растет не непрерывно, а скачками, явно или прямо связанными с теми скачками, которые Дальтон открыл законом кратных отношений, ибо периоды элементов выражены переходом от RX к RX^2 , RX^3 , RX^4 и так далее до RX^8 , где истощается энергия связующих сил и откуда опять начинается вновь RX , RX^2 , и т. д. ☺

[48] Связав понятие о химических элементах новыми узами с Дальтоновым учением о кратном или атомном составе тел, периодический закон открыл в естественной философии новую область для мышления. Канту казалось, что в мире есть «два предмета, постоянно вызывающих людское удивление и благоговение: нравственный закон внутри нас и звездное небо над нами». Вдумываясь в природу элементов и в периодический закон, следует сюда присовокупить третий предмет: «природу элементарных индивидуумов — рядом фактов всюду выраженную», так как без них немислимо само звездное небо и так как в атомах одновременно открывается и своеобразность индивидуальностей, и беспредельная повторяемость особей, и подчиненность кажущегося произвола индивидуумов общему гармоническому порядку природы.

Указав новую тайну природы, еще не поддающуюся рациональной концепции, периодический закон, вместе с данными спектроскопии, послужил к возбуждению вновь очень старой и замечательно

живучей надежды, если не в опыте, то хотя бы умозрением, достичь до единой *первичной* материи, которая родилась в воображении греческих философов и перешла со многими идеями классической эпохи в умы наследников их цивилизации. Развившись во времена алхимиков до требования опытной проверки, эта идея сослужила не малую службу, побуждая делать точные наблюдения и опыты, легшие в основу того запаса данных, который вызвал Шеле, Лавуазье, Пристлея и Кавендиша. Временно уснув, та же мысль о *первичной* материи пробудилась вновь под влиянием попытки оправдать или опровергнуть мысль Проута (Prout) о кратности величины атомных весов всех элементов. И опять индуктивный или экспериментальный метод изучения природы извлек прямую пользу из идеи пифагорейцев, потому что в результате получились величины атомных весов элементов с точностью, до тех пор не существовавшей. Опытной проверки идея и на сей раз не выдержала. Но пред-
рассудок не сломен даже Стасом; он даже усилился, как видим из того что всем — недостаточно выработанным, новым и неясненным, от неизученных редких металлов до едва видимых туманностей неба, стали пользоваться для оправдания идеи. Является ли спектральный анализ, как новое сильное орудие химии, тотчас к нему прививают идею *первичной* материи. Так, в воображае[49]мом *гелие** стремятся со всех сторон отыскать столь давно желанную *первичную* материю, не смущаясь ни тем, что линия гелия видна только в извержениях солнца, так что общее распространение гелия в природе столь же проблематично, как и *первичная* материя, ни тем, что линия гелия не видна в числе *фраунгоферовых* линий солнечного спектра, а потому она не подходит к исходной блестящей концепции, которой силен спектральный анализ, ни тем, наконец, что опыт ясно показывает изменчивость напряженности света спектральных линий простых тел при различии температур и давлений; а потому можно даже думать, что линия гелия принадлежит одному из давно известных простых тел,

* Г. е. в веществе, длина волны спектра которого = 0,0005875 мм.

поставленному в неизвестные для наших опытов состояния температуры, давления и напряжения тяжести*. Мысль о том, что из прекрасных наблюдений Локьера над спектральными линиями железа в солнечной атмосфере можно выводить доказательство о сложности этого элемента, основывается, очевидно, на некотором недоразумении, потому что спектр сложного тела, несомненно, не равен сумме спектров компонентов, а потому наблюдения Локьера именно могут служить доказательством в пользу того, что железо в температуре солнца не претерпевает других изменений кроме тех, которым оно подвергается в вольтовой дуге, если спектр железа сохраняется. Смещение же одной части линий железного спектра, при отсутствии смещения других линий, объясняется, как показал г. Клейбер**, на основании относительного движения различных слоев солнечной атмосферы и Цельнеровых законов относительной яркости различных спектральных линий. Притом не должно забывать, что доказательство разложения железа на два или несколько неизвестных элементов, должно увеличить число ныне известных элементов, а не сократить, даже до единой первичной материи.

Чувствуя недостаточность спектроскопии для подтверждения пифагорейской идеи, современные ее последователи стали до того уверять в оправдании ее периодической законности, что столь знаменитый Бертелло в своей интересной книге «Les origines de [50] l'Alchimie» (par M. Berthelot, 1885, pag. 313) прямо перемешал*** основную мысль периодической законности с мыслью Проута, алхимиков и Демокрита — об едином первичном веществе. Так как

* В 1895 г. профессор Рамзай открыл, что урановый минерал клевит, выделяющий с серной кислотой газ, содержит в нем аргон (см. «Основы химии» 6 изд., стр. 749)© и, судя по спектру, газообразный гелий, но подробности, сюда относящиеся, еще не опубликованы. (Позднейшая приписка).

** Жур. Русск. Физ.-Химического Общ. 1885, 147.

*** Так, например (l. c. на стр. 309), он полагает, что периодическая законность требует между S и Se двух новых аналогов, с атомными весами 48 и 64, хотя ничего подобного вовсе не вытекает ни из какого варианта, выражающего периодическую законность.

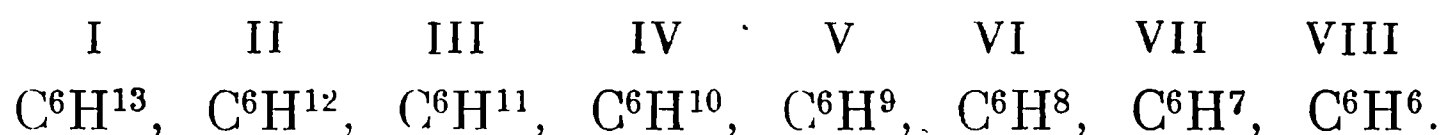
периодический закон, опираясь на твердую и здоровую почву опытных исследований, создан совершенно помимо какого-либо представления о природе элементов, не вытекает вовсе из понятия об единстве их материи, исторически с этим остатком классических мучений мысли вовсе не связан, то в периодическом законе столь же мало видно указаний на единую материю и на сложность наших элементарных тел, как и в законностях Авогадро—Жерара, или хотя бы в законе теплоемкости, даже в выводах самой спектроскопии. Их никто из адептов единой материи не постарался объяснить на основании мысли, взятой из той глубокой древности, когда находили удобным признавать много богов, но единую материю.

Вникая в происхождение идеи об единой первичной материи, легко видеть, что — за отсутствием индукции из опыта — она ведет свое начало от научно-философского стремления к отысканию единства в представляющемся всюду многообразии наблюдаемых предметов. Стремление это во времена классические могло находить себе удовлетворение только в представлениях о мире не материальном, по отношению же к вещественному миру пришлось прибегнуть к гипотезе, и в ней предположительно признали единство материала, не будучи в силах создать представление о возможности какого-либо другого вида единства, связывающего отношения вещества. Удовлетворяя тому же законному научному стремлению, естествознание нашло всюду в мире единство плана, единство сил и единство вещества, и убедительные доводы науки нашего времени заставляют каждого увериться в этих видах единства. Признавая единство во многом, необходимо, однако, произвести индивидуальность и видимое множество всюду проявляющиеся. Давно сказано: дайте точку опоры — и землю легко сдвинуть. Так должно сказать: дайте что-либо индивидуализированное — и станет легко понять возможность видимого многообразия. Иначе — единое как же даст множество? Естествознание нашло, после великого труда исследований, индивидуальность химических элементов и потому [51] оно может ныне не только анализировать, но и синтезировать, понимать и охватывать как общее, единое, так и индивидуальное, множествен-

ное. Единое и общее, как время и пространство, как сила и движение, изменяется последовательно, допускает интерполяцию, являя все промежуточные фазы. Множественное, индивидуальное, как мы сами, как простые тела химии, как члены своеобразной периодической функции элементов, как дальтоновские кратные отношения — характеризуется другим способом: в нем везде видны — при связующем общем — свои скачки, разрывы сплошности, точки, исчезающие от анализа бесконечно малых, отсутствие промежутков. Химия нашла ответы на вопросы о причине множества и она, держась понятия о многих элементах, подчиненных дисциплине общих законов, указывает выход из индийского исчезания во всеобщем, дает свое место индивидуальному. Это место индивидуальности, притом столь ограничено охватывающим, всеильным — всеобщим, что составляет не более как точку опоры для того, чтобы понять множество в единстве.

Коснувшись метафизических основ мысли об единой материи всех тел, я считаю необходимым остановиться также и на другой родственной с предшествующей мыслью — о сложности простых тел, принимаемых химией, а именно на одном особом обстоятельстве, которое, касаясь периодического закона, принимается иногда за подтверждение указанной мысли.

В 1883 г. доктор Пелопидас сообщил Русскому Физико-Химическому Обществу о периодичности углеводородных радикалов или о примечательном параллелизме, замеченном им между изменениями свойств углеводородных остатков и элементов, расположенных по группам. Подобный же параллелизм проф. Карнелли развивал в 1886 году. Мысль г. Пелопидаса станет ясной, если напишем, например, ряд углеводородных радикалов, содержащих 6 атомов углерода:



Первый радикал, как элементы I группы, соединяется с Cl, OH и т. п., образуя производные предельного гексилового спирта

$C^6H^{13}(OH)$; с потерей водорода растет способность соединения, например, с галоидами: C^6H^{12} соединяется уже с двумя атомами хлора, C^6H^{11} с тремя и т. д. В последних группах содержатся радикалы кислот, например C^6H^8 из VI группы, как сера, дает [52] двуосновную кислоту $C^6H^8O^2(OH)^2$, гомологическую щавелевой. Параллелизм идет далее, потому что C^6H^5 есть опять одноатомный остаток — бензола, и с него начинается новый ряд ароматических производных, столь аналогических жирным. Приведу еще один подобный же пример из тех, которые выставил г. Пелопидас. Исходя из щелочного радикала монометил-аммония $N(CH^3)H^3$ или NCH^6 , который представляет много подобия со щелочными металлами I-й группы, через потерю водорода, в VII группе доходим до CN или до синерода, столь давно уподобленного галоидам, образующим VII группу. Важнейший вывод, который, по моему мнению, следует сделать из такого сличения, состоит в том, что периодическая законность, столь явная для элементов, имеет более широкое приложение, чем кажется при первом с ней знакомстве, что она открывает новые горизонты зрения на химические эволюции. Но допустив полнейший параллелизм между периодичностью элементов и сложных радикалов, должно ясно видеть, что в периодах углеводородных радикалов существует *убыль* массы, при переходе от представителей I группы к последующим, тогда как в периодах элементов при таком переходе совершается *прибыль* массы. Отождествление периодичности в обоих случаях очевидно невозможно без забвения понятий о массах и тяготении, которые составляют краеугольные камни всего развития естествознания и даже самого понятия о простых телах, явившегося лишь спустя целое столетие* после бессмертных начал Ньютона.

Из всего сказанного, равно как из тщетности или несостоятельности множества попыток найти опытные и умозрительные дока-

* Примечательно, что год рождения (1743) Лавуазье, как творца понятий о простых телах и вечности вещества, отличается ровно на целое столетие от года рождения (1643) Ньютона, как творца понятий о тяготении и массах. Преемственная же связь идей Лавуазье с ньютоновым учением не может подлежать сомнению

зательства мысли о сложности элементов и о первичной материи, по моему мнению, очевиден тот вывод, что эта мысль должна быть ныне отнесена к числу утопических. Противу утопий могут бороться только свобода мнений, опыт и новые утопии. В республике научных доктрин свобода мнений обеспечена, это она дает мне возможность говорить противу столь широко разлитого учения об единой материи простых тел. А опытов и попыток в пользу этой идеи являлось так много, что было бы [53] особо поучительно собрать их воедино, чтобы по крайней мере предостеречь повторение старых неудач. Что же касается до новых утопий, могущих помогать в борьбе с давно знакомыми, то я считаю не бесполезным сообщить фантазию одного из моих слушателей, которому казалось, что вес веществ зависит вовсе не от массы материи, а от свойств движения, в котором находятся его атомы. Атомы, по мнению нового утописта, по существу могут быть или одинаковы, или различны — этого мы не знаем, а знаем мы только их в движении, при них столь же прочно сохраняющемся, как сохраняется движение небесных светил. Вес атомов различается только по роду и количеству движения, им свойственного. Тяжелейший атом быть может проще легкого, атомы ртути быть может проще водорода, только род их движения делает их тяжелейшими. Мой собеседник даже хотел видеть доказательство того, что не тяжелые сложнее, а легкие элементы сложнее тяжелейших в том, что углеводородные радикалы, как показал г. Пелопидас, убавляя свой вес потерей водорода, изменяются периодически точно так же, как простые элементы при возрастании веса их атомов.

Французская пословица «la critique est aisée, l'art est difficile» © по отношению к утопиям всякого рода, очевидно должна быть изменена, потому что составлять их много легче, чем критиковать. Возникнув на свежей фактической почве, учения об элементах, об их массах и о периодической изменяемости их свойств дают повод к зарождению утопических гипотез, вероятно, потому прежде всего, что они не могли быть предвидены ни одним из вариантов метафизирующей мысли и составляют, подобно понятию о тяготении, незави-

симый результат естествознания, требующий признания обобщений, если они проверены — с такой же степенью настойчивости, с какой необходимо признавать и проверенный факт. Прошло два столетия с возрождения понятий о тяготении и мы, поныне не понимая его причины, должны считать его основным в естественной философии, в той уверенности, что оно дало возможность видеть гораздо больше, чем могли и могут видеть метафизики с их кажущимся всепониманием. Через столетие после того возникло понятие об элементах, оно родило химию в ее современном состоянии, и все же мы со времен Лавуазье и Дальтона немного подвинулись в понимании простых тел, как не подвинулись в понимании тяготения. Всего лет двадцать возникло периодическое учение об эле[54]ментах; не мудрено, что не зная ничего ни о причинах тяготения и масс, ни о природе элементов, мы не понимаем причины периодического закона. Лишь накопляя испытанные законы, то есть служа добыче истины, мы можем надеяться мало-помалу приподнять завесу, скрывающую от нас причины тайн природы, то есть раскрыть взаимную их связь. Как телескоп и микроскоп, те тайны, облекшись в сознательные и реальные образы, составляют действительные и почти единственные поныне орудия и способы расширить кругозор умственного зрения.

По отношению к периодическому закону, такое расширение области видимого я постараюсь показать в возможно сжатой форме в остальной части этого сообщения.

До периодического закона простые тела представляли лишь отрывочные, случайные явления природы; не было поводов ждать каких-либо новых, а вновь находимые в своих свойствах были полной неожиданной новинкой. Периодическая законность первая дала возможность видеть неоткрытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этой законностью химическое зрение до тех пор не достигало, и при этом новые элементы, ранее их открытия, рисовались с целой массой свойств. Мы знаем теперь уже три несомненных примера периодическим законом предугаданных простых тел, которых свойства вполне подтвердили ожидаемые. Мне нет надобности говорить о всем известном блеске открытий, сделанных в этом

отношении Лекок-де-Буабодраном, получившим *галлий*, отвечающий экаалюминию периодической системы, Нильсоном — *скандия*, равного экабору, Винклером — *германия*, ответившего в точности экасилицию, ожидавшемуся периодической системой. Когда в 1871 г. я описывал в Русском Химическом Обществе те свойства, которым должны будут удовлетворить эти элементы, ясно видимые периодическим законом, то не думал, что доживу до возможности сослаться на них перед Британским Химическим Обществом, как на реальные доказательства правильности и общности периодического закона. Ныне, когда такое счастье выпало на мою долю, я смело говорю, что периодический закон, расширив горизонт зрения, как инструмент, требует дальнейших улучшений, для того чтобы ясность видения еще дальнейших новых элементов была достаточна для полной уверенности *.

[55] Позволю себе перечислить затем некоторые другие предметы, которые химия увидела при помощи нового своего инструмента и каких не могла видеть без периодической законности. Ограничусь при этом только простыми телами и высшими их окислами.

Веса атомов элементов, до периодического закона, представляли числа чисто эмпирического свойства до того, что величина эквивалента и атомность или число эквивалентов, образующих атом, могли

* Мне видится, например, несколько из элементов еще неизвестных, но [55] уже не столь уверенно, как прежде. Один пример я приведу, но и он виден смутно.

В ряду, содержащем $Hg=200$, $Tl=204$, $Pb=206$ и $Bi=208$, рисуется (на месте VI—11) элемент, аналогический с теллуrom, который назовем *двигеллуrom* Dt . У него виден атомный вес около 212 и способность образовать DtO^3 . В свободном виде это простое тело должно быть, если в действительности существует, легкоплавким, кристаллическим, трудно летучим металлом серого цвета, уд. веса около 9,3, способным окисляться в двуокись DtO^2 , обладающую слабыми кислотными и столь же слабыми основными свойствами. Эта двуокись должна при деятельном окислении образовать нестойкую высшую форму окисления DtO^3 , которая своими свойствами будет напоминать PbO^2 , Bi^2O^5 . Водородистый двигеллуr, если будет только происходить, то будет еще менее прочен, чем H^2Te , но все же его существование вероятно будет отражаться не только в легкой восстановляемости двигеллуристых соединений, но и в способности металла давать характерные, определенные сплавы с другими металлами. ©

подлежать критике лишь по методам их определения, а не по их величине, то есть в этой области приходилось идти ощупью, покоряться факту, а не обладать им, хотя весь строй химических знаний, со времени Дальтона, был подчинен выводам отсюда выносимым. Не стану повторять приемов, при помощи которых периодический закон овладел фактами этого рода, и я прямо напому, что для *индия* и *церия* он заставил изменить их атомность и придать их соединениям иной частичный состав, чем принятый до тех пор, что подтвердилось определением теплостойкости этих металлов. Трехатомность *иттрия*, т. е. формула его окиси Y_2O_3 , вместо прежней YO , также указанная (1870 г.) периодическим законом, стала при этом столь вероятной, что проф. Клеве, а затем и все другие исследователи редких металлов, не только приняли ее, но и перенесли, без особых новых оснований, на все столь еще мало изученные церитовые и гадолинитовые металлы, особенно после того как Гиллебранд определил теплостойкость лантана и дидима и подтвердил ею ожидание, вытекавшее из периодического закона. Но здесь, особенно в области дидима, как теперь все видят из [56] массы исследований и как периодический закон давно предвидел, является ряд трудностей, много зависящих от сравнительной редкости и еще недостаточной разработки элементов, сопровождающих дидим. Относительная ясность, достигнутая в этой области редких элементов для *бериллия*, *скандия* и *тория*, во многом соприкасается с периодическим законом. Хотя Авдеев для окиси бериллия давно предлагал признать магниевую формулу, но многое, даже теплостойкость и изоморфизм, так сильно говорило в пользу глиноземной формулы этой окиси, что она была общепринятой и казалась твердо установленной. Но эту глиноземную формулу Be_2O_3 ясно отрицал периодический закон, требовавший магниевой формулы BeO или признания атомного веса $Be=9$, потому что при атомном весе $Be=13,5$, металл этот не находил места в системе. Недоразумение длилось несколько лет. Не раз мне приходилось слышать о том, что вопрос об атомном весе бериллия грозит поколебать общность периодического закона, может потребовать глубоких в нем преобразований. В научном разноречии, касающемся бериллия, приняли уча-

ствие многие силы, конечно, потому именно, что дело шло о предмете более многозначительном, чем атомность сравнительно редкого элемента; периодический закон разъяснялся в этих разноречиях, и взаимная связь элементов разных групп стала более очевидной, чем было когда-либо. Примечательно именно то, что в этом деле победу на сторону периодического закона склонили исследования тех самых — проф. Нильсона и Петерсона, которые доставили ранее того массу фактов, как бы говоривших в пользу трехатомности бериллия. Апеллировав к высшему закону (Авогадро—Жерара), дающему твердость атомным весам и атомностям, Нильсон и Петерсон[⊙] показали, что плотность паров хлористого бериллия BeCl_2 требует считать его вместе с периодическим законом двуатомным, а не трехатомным *. Я считаю эту победу взгляда [57] Авдеева имеющей для истории периодического закона не меньшее значение, чем открытие скандия, столь ясно оправдавшего, под руками Нильсона, периодический эканбор. Мало замеченным прошло то обстоятельство, что торий, как требовал Хидениус и периодический закон, оказался действительно элементом 4-х-атомным $\text{Th}=232$, конечно потому, что между исследователями редких элементов в отношении к торию нашлось мало противников. А между тем торий и уран в периодической системе очень

* Укажу здесь еще одно доказательство в пользу двуатомности бериллия, сведение о котором быть может проскользнуло незамеченным, потому что относится к русской научной литературе. Заметив (1884 г.), что для растворов хлористых металлов MCl^n , содержащих 200 молекул воды (или вообще одинаковое и большое количество воды), плотность правильно растет по мере увеличения молекулярного веса растворенной соли, я предложил одному из наших молодых химиков г. Бурдакову исследовать в этом отношении хлористый бериллий. Если его молекула содержит BeCl_2 , то весит 80 и тогда будет более тяжела, чем $\text{KCl}=74,5$, но легче $\text{MgCl}_2=95$, если же хлористый бериллий представляет состав $\text{BeCl}_3=120$, то вес его более $\text{CaCl}_2=111$ и менее $\text{MnCl}_2=126$. Опыт показал справедливость первого способа выражения состава, потому что раствор $\text{BeCl}_2+200 \text{H}_2\text{O}$ представляет (при $15^\circ/4^\circ$) удельный вес 1,0138 больший, чем $\text{KCl}+200 \text{H}_2\text{O}$ (удельный вес 1,0121), но меньший, чем $\text{MgCl}_2+200 \text{H}_2\text{O}$ (удельный вес 1,0203). Таким образом в виде разреженном, через превращение в пар или чрез переход в раствор, одинаково оправдалась двуатомность бериллия. [⊙]

важны, как крайние члены, обладающие высшим атомным весом между всеми известными элементами. Более обратило на себя внимание изменение атомного веса *урана* из $U=120$ в $U=240$, потому что, вызванное исключительно требованиями периодического закона, оно не вызывалось до тех пор ничем другим. Ныне, после того как Роско, Раммельсберг, Циммерман и др. оправдали с разных сторон требование периодического закона в отношении к урану, его высокий атомный вес не встречает противников и придает этому элементу особый интерес.

Показав таким образом необходимость изменения величины атомных весов многих недостаточно полно обследованных элементов, периодический закон дал возможность видеть погрешности в определении величины атомных весов для многих из тех элементов, атомность которых и место между другими элементами были ранее точно определены. Особенно здесь важны три случая: теллур, титан и платина. Для *теллура* Берцелиус, с его образцовыми приемами анализа, дал вес атома 128, а периодический закон требовал, чтобы атомный вес теллура был меньше, чем иода, для которого Стас твердо установил число около 126,5 и уже никак не более 127. Профессор Б. Браунер взял это дело на себя и показал рядом анализов, что истинный атомный вес теллура действительно менее, чем иода, и близок к 125*. Для *титана* обширные исследования профессора [58] Торпе также оправдали, ожидаемый по периодической законности — атомный вес $Ti=48$, уже указанный Розе, но отвергавшийся анализами Пьерра и др. Столь же блестяще оправдались ожидания периодического закона по отношению к ряду Os, Ir, Pt, Au, в котором следовало ждать повышения атомного веса **, числа же Берцелиуса, Г. Розе и др. давали ко времени возникновения периодического закона следующее:

$$Os = 200; \quad Ir = 197; \quad Pt = 198; \quad Au = 196.$$

* Но здесь, по-видимому, остается и поныне кое-что неясным, потому что Браунер признает ныне в теллуре подмесь еще неизвестного и не отделенного элемента — быть может двителлура (стр. 55, выноска). (Позднейшая приписка).

** Оно указано мною в Lieb. Ann. Supp. Bd. VIII, 1871, pag. 211.©

Оправдание ожиданий периодического закона доставлено, во-первых, новыми определениями (Seubert, Dittmar and M'Arthur) атомного веса *платины*, который оказался близким к 196, если принять $O=16$ (как предлагают Мариньяк, Браунер и др.), во-вторых, тем, что Зейберт доказал, что атомный вес *осмия* действительно меньше, чем платины, и близок к $Os=191$, а в-третьих, тем, что для *золота*, после исследований Kruss, Thorpe and Laurie, стало несомненным, что его атомный вес более, чем платины, а именно близок 197 (если $O=16$)*.

Таким образом оказалось, что те атомные веса, изменение которых требовалось по принципу периодического закона, действительно следует изменить по проверенным опытам, то есть, что периодический закон дает орудие для проверки величин атомного веса, находимых из опыта. Если же будут усовершенствоваться несомненные, периодические правильности в разностях атомных весов, открытые Ридбергом (1885) и выраженные затем Базаровым (1887) в виде отношений атомных весов соседних элементов, то вероятно, что найденное орудие даст и способы более детального контролирования опытных данных, касающихся величины атомного веса.

Напомню затем, что периодический закон позволил не только увидеть последовательность изменения химических свойств **, но и привести в систему многие физические свойства, принадле[59]жащие простым телам, показав, что и они подчиняются периодичности. На московском съезде русских естествоиспытателей в августе 1869 года сообщено было мной о той зависимости, какая существует между удельными и атомными весами простых тел. В следующем году проф. Л. Мейер в своей общеизвестной статье *** более подробно разобрал тот же предмет и тем содействовал распространению сведе-

* Ныне (1895), если $O=16$, должно считать: $Os=191,6$ (Seubert), $Ir=193,3$ (Joly), $Pt=196,0$ (Dittmar and M'Arthur) и $Au=197,5$ (Mallet). (Позднейшая приписка).

** Так, например, в типическом малом периоде

Li, Be, B, C, N, O, F

ясно виден постепенный переход от резких щелочных металлов к резким кислотным металлоидам, каковы галоиды.

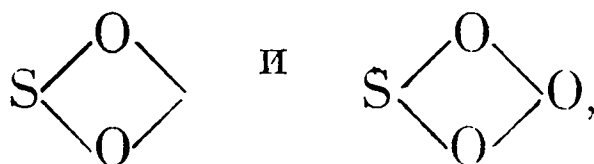
*** Liebig's Annalen, Erg. Bd. VII. 1870.

ний о периодическом законе. Затем Карнелли, Лаури, Л. Мейер, Аустен и др. приложили периодическую систему к выражению правильностей в изменении магнитных свойств простых тел, их температуры плавления, теплоты образования их галоидных соединений и даже таких механических свойств, как коэффициент упругости, предельный груз разрыва и т. п. Общеизвестность выводов, полученных при этом *, и оправдание их вновь открытыми простыми телами, так как они оказались не только с химическими, но и с физическими свойствами, предугадываемыми периодической законностью, позволяет мне, не останавливаясь над этим предметом, перейти к окислам.

Периодический закон, указав постепенное возрастание числа атомов кислорода, способного давать солеобразные соединения с элементами, расположенными в периоды, сопровождающееся уменьшением способности к соединению с водородом, выяснил ограниченность окисляемости, какую давно заметили в отношении элементов к соединению с водородом. К одному атому элемента не присоединяется более 4-х атомов водорода и кислорода, и если CH_4 , SiH_4 представляют два наивысших водородистых соединения, то RuO_4 и OsO_4 точно также суть наивысшие кислородные соединения, как HClO_4 , H_2SO_4 , PH_3O_4 . Пришлось признать типы окислов, как признали типы водородных соединений**. Периодический закон [60] показал, на-

* В спектрах простых тел можно заметить явную периодичность, потому что, во-первых, исследования Hartley, Ciamician и др. показали гомологию спектров аналогических простых тел, во-вторых, щелочные металлы обладают очевидно более простыми спектрами, чем металлы следующих групп, в-третьих, тем, что между сложными спектрами марганца и железа, с одной стороны, и не менее сложными спектрами хлора и брома с другой — существует известная степень сходства, отвечающая той степени сближения этих элементов, которая указывается периодическим законом.

** Ранее обыкновенно предполагали, что кислород, как элемент двуатомный, может становиться в каждую группировку атомов, и конца присоединения не было видно. Было вовсе не ясно, почему двуатомная сера, образуя



пример, что способность к соединению металлоидов с кислородом прямо определяется способностью их соединяться с водородом и сумма эквивалентов их обоих для всех элементов $=8$, например, к хлору, соединяющемуся с 1 атомом или эквивалентом водорода, может присоединяться не более, как 7 эквивалентов кислорода, образуя Cl^2O^7 , к атому серы присоединяется 2 экв. водорода и не более 6 эквив. кислорода или 3-х его атомов. Отсюда стало очевидным, что нельзя искать в так называемой атомности элементов, определяемой по водородистым соединениям, коренного свойства элементов, что следует видоизменить учение об атомности, если желаем достичь общего начала, пригодного для понимания конституции всяких сложных частиц. Иными словами это значит, что только для углерода четырехэквивалентного в отношении как к водороду, так и к кислороду, пригодно то учение о сохранении атомности и о связи элементов определенным числом сродств, которым желают многие еще и поныне выразить структуру сложных частиц. Но я бы зашел очень далеко, если бы захотел подробнее развивать те следствия, к которым приводят вышеуказанные соображения. Считаю, однако, необходимым остановиться на одной частности, без разъяснения которой, в смысле периодической законности, нельзя ждать расширения ее области в рассматриваемую сторону.

Те высшие окислы, дающие соли, которых образование предвидится периодической системой, например для малого периода, начинающегося с натрия:



должны быть ясно отличены от еще более высоких степеней окисления, отвечающих перекиси водорода и обладающих характером

не образует еще дальнейших кислородных соединений, например,



тогда как другие элементы, например хлор, образует подобные цепеобразные соединения, например $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{K}$.

истинных перекисей. Такие перекиси издавна известны [61] в виде Na_2O_2 , BaO_2 и сходных с ними. За последние годы подобные перекисные формы стали известны для хрома, серы, титана и многих других элементов, и мне приходилось не раз слышать о том, что открытия этого рода могут нарушить выводы периодического закона, касающиеся окислов. ☉ Вовсе не думая так, выставляю прежде всего на вид то обстоятельство, что в свойствах всех таких перекисных соединений ясно видны общие признаки, отличающие их от настоящих высших солеобразных окислов, особенно же легкая разлагаемость помощью одних контактных деятелей, отсутствие способности образовывать соли обычного типа и присутствие способности к соединению с другими перекисями (соответственно способности перекиси водорода соединяться с перекисью бария, открытой Шёне). Затем обращает на себя внимание то обстоятельство, что в некоторых группах замечается особое развитие способности к образованию перекисей. Такова, например, VI группа, где перекисные формы хорошо стали известны для серы, хрома и урана, так что в дальнейших исследованиях, направленных в сторону перекисей, вероятно откроется своя периодичность, заставляющая ждать для молибдена и вольфрама способности сравнительно легко образовывать перекисные формы *. Чтобы понять конституцию таких перекисей, достаточно обратить внимание на то, что перекисная форма серы (или так называемая надсерная серная кислота, *acide persulfurique*) относится к серной точно так же, как перекись водорода к воде, потому что:



и точно также



Подобные же отношения видны повсюду и соответствуют тому принципу замещения, который я давно стараюсь выставить, как одно

* Это ожидание совершенно оправдалось, потому что для молибдена и вольфрама Каммерер (1891), Пиччини (1891) и Пешар (1892) получили истинные перекиси, аналогические надсерной кислоте Бертелло. (Позднейшая приписка).

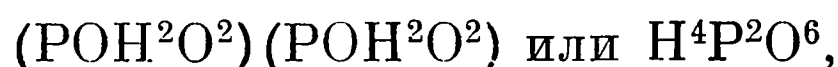
из химических обобщений, вызванных периодическим законом. Так, той же серной кислоте, если смотреть на нее со стороны гидроксила и представить в виде:



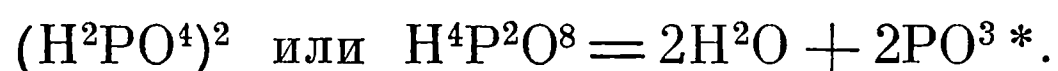
отвечает дитионовая кислота:



Точно так же фосфорной кислоте $\text{HO}(\text{POH}^2\text{O}^2)$ соответствует в этом смысле фосфорноватая (субфосфорная) кислота Зальцера:



а потому должно думать, что перекисная форма, соответствующая фосфорной кислоте, если будет получена, представит состав:



Сколько то до сих пор известно, высшую форму перекиси составляет перекись урана UO^4 , полученная Фейрли**, как OsO^4 есть высшая форма окислов, образующих соли. Тот образ химического мышления, который внушается периодическим законом, не только не нарушается

* В этом смысле щавелевая кислота $(\text{COOH})^2$ так же отвечает угольной $\text{OH}(\text{COOH})$, как дитионовая серной или субфосфорная — фосфорной, а потому, если будет получена перекисная форма, углекислоте отвечающая, то она будет представлять состав $(\text{HCO}^3)^2$ или $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^6 = \text{H}^2\text{O} + \text{C}^2\text{O}^5$. (Ей приписывает ныне Бах состав H^2CO^4 , но без достаточных на то оснований. Приписка 1895 г.) Точно так же свинцу должна отвечать истинная перекись Pb^2O^5 .

** Для выяснения перекисей мне кажется особо поучительными соединения, полученные Fairley для урана. При действии в кислом растворе перекиси водорода на окись урана UO^3 происходит перекись урана $\text{UO}^4\text{H}^2\text{O}$ ($\text{U}=240$); но если действовать перекисью водорода на окись урана в присутствии едкого натра, то от спирта осаждается кристаллическое соединение, содержащее $\text{Na}^4\text{UO}^8\text{H}^2\text{O}$; оно без сомнения есть соединение перекисей натрия Na^2O^2 и урана UO^4 . Весьма возможно, что первая перекись $\text{UO}^4\text{H}^2\text{O}$ содержит элементы перекиси водорода и перекиси урана U^2O^7 или даже $\text{U}(\text{OH})^6\text{H}^2\text{O}^2$, так же как перекисная форма, открытая недавно проф. Спрингом для олова, содержит, быть может, $\text{Sn}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}^2$.

открытием перекиси, а напротив того укрепляется через их открытия, и надо надеяться, что дальнейшая разработка этой области еще более покажет приложимость к химии во всех ее частях начал, вытекающих из периодического закона.

Позвольте мне закончить беглые мои заметки, относящиеся к кислородным соединениям элементов, указанием на то, что периодический закон особенно ясно виден в отношении именно к окислам, составляющим наибольшую массу веществ, имеющих в нашем распоряжении на земной поверхности. Окислы явно управляются им в своих свойствах, как химических, так и физических, особенно приняв во внимание случаи поли[63]меризации, столь очевидные при сравнении CO^2 и Si^nO^{2n} . Для доказательства этого привожу удельные веса s и уд. объемы v высших окислов из двух малых периодов, представив все окислы, для удобства сравнения, в виде R^2O^n . Сверх того под знаком Δ привожу разность между объемом кислородного соединения и простого тела, деленную на n или на число атомов кислорода. Следовательно Δ выражает среднее увеличение объема на каждый атом кислорода, содержащегося в высшей солеобразной степени окисления. Кислотные окислы, вообще, дают наибольшее значение для величины Δ , а резкие основные окислы дают обыкновенно отрицательную величину Δ .

	s	v	Δ		s	v	Δ
Na^2O	2,6	24	—22	K^2O	2,7	35	—55
Mg^2O	3,6	22	—3	Ca^2O^2	3,15	36	— 7
Al^2O^3	4,0	26	+1,3	Sc^2O^3	3,86	35	0
Si^2O^4	2,65	45	5,2	Ti^2O^4	4,2	38	+ 5
P^2O^5	2,39	59	6,2	V^2O^5	3,49	52	6,7
S^2O^6	1,96	82	8,7	Cr^2O^6	2,74	73	9,5

К этим числам мне нет надобности прибавлять что-либо, кроме указания на то, что во всех других периодах видны такие же отношения. Они-то и дали мне возможность быть уверенным (1870) в том, что

окись экасилиция будет иметь уд. вес около 4,7. Полученная Винклером (1886) эта окись германия действительно оказалась имеющей уд. вес, 4,703.

Вышеизложенное содержит далеко не все то, что увидели до сих пор через телескоп периодического закона в безграничной области химических эволюций и тем паче не все то, что можно еще увидеть, но я надеюсь, что сказанное объясняет причину того философского интереса, который связан в современной нам химии с этим законом. Как одно из недавних, но выдержавших лабораторную проверку, научных обобщений, как инструмент мысли, еще не подвергшийся до сих пор никаким видоизменениям, периодический закон ждет не только новых приложений, но и усовершенствований, подробной разработки и свежих сил. Все это наверное придет, если такое собрание людей науки, какое представляет Британское Химическое Общество, пожелало узнать столь немногочетное прошлое периодического закона в сообщении, посвященном славному имени Фарадея.

*(Два Лондонских чтения, изд. 2, СПб., 1895, тип. В. Демакова,
стр. 39—63) *

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

[311] После открытий Лавуазье (см.) понятие о химических элементах и простых телах так укрепилось, что их изучение положено в основу всех химических представлений, а вследствие того возшло и во все естествознание. Пришлось признать, что все вещества, доступные исследованию, содержат очень ограниченное число материально разнородных элементов, друг в друга не превращающихся и обладающих самостоятельной весомой сущностью (см. Вещество $\odot$ и Веса атомов) $\odot$, и что все разнообразие веществ природы определяется лишь сочетанием этих немногих элементов и различием или их самих, или их относительного количества, или при одинаковости качества и количества элементов — различием их взаимного положения, соотношения или распределения (см. Изомерия). «Простыми» телами должно при этом называть вещества, содержащие лишь один какой-либо элемент, «сложными» — два или более. Но для данного элемента могут существовать многие видоизменения простых тел, ему отвечающих, зависящие от распределения («строения») его частей или атомов, т. е. от того вида изомерии, который называется «аллотропией». Так углерод, как элемент, является в состоянии угля, графита и алмаза, которые (взяты в чистом виде) дают при сжигании один и тот же углекислый газ и в том же количестве. Для самих же «элементов» ничего подобного неизвестно. Они видоизменениям и

взаимным превращениям не подвергаются *, и представляют, по современным воззрениям, неизменную сущность изменяющегося

* Весьма, в древности и доныне, распространенное представление о «единой или первичной» материи, из которой слагается все разнообразие веществ, опытом не подтверждено, и все попытки, к сему направленные, оказались его опровергающими. Алхимики верили в превращение металлов друг в друга, доказывали это разными способами, но при проверке все оказалось или обманом (особенно в отношении к производству золота из других металлов), или ошибкою и неполнотою опытного исследования. Однако нельзя не заметить, что если бы завтра оказалось, что металл *A* превращается целиком или отчасти в другой металл *B*, то из этого вовсе не будет еще следовать, что простые тела способны друг в друга превращаться вообще, как, например, из того, что долгое время закись урана считали за простое тело, а она оказалась содержащею кислород и действительный металлический уран — вовсе не следует делать никакого общего заключения, а можно только в частности судить о бывшей и современной степенях знакомства с ураном, как самостоятельным элементом. С этой точки зрения должно взглянуть и на оповещенное Емменсом (Stephen — Н. Emmens) превращение мексиканского серебра отчасти в золото (май—июнь 1897 г.), *если справедливость наблюдений оправдается* и Argentaurum не окажется подобным алхимическим оповещениям подобного же рода, не раз бывшим и также прикрывавшимся покровом секрета и денежного интереса. Что холод и давление могут содействовать перемене строения и свойств — давно известно, хотя бы по примеру олова Фрицше, но нет фактов, позволяющих предполагать, что изменения эти идут столь глубоко и доходят не до строения частиц, а до того, что ныне считается атомами и элементами, а потому утверждаемое Емменсом превращение (хотя бы и постепенное) серебра в золото будет оставаться сомнительным и малозначащим даже в отношении к серебру и золоту, пока, во-первых, «секрет» не будет настолько раскрыт, что опыт может быть всеми воспроизведен, и, во-вторых, пока обратный переход (при пакаливании и уменьшении давления?) золота в серебро не будет установлен, или пока не будет установлена фактическая его невозможность или трудность. Легко понять, что переход спирта и углекислоты в сахар труден, хотя обратный идет легко, потому что сахар бесспорно сложнее спирта и углекислоты. И мне кажется очень мало вероятным переход серебра в золото, если обратно — золото не будет переходить в серебро, потому что атомный вес и плотность золота чуть не в два раза более, чем серебра, из чего должно, по всему известному в химии, заключить, что если серебро и золото произошли из одного материала, то золото сложнее серебра и должно превращаться в серебро легче, чем обратно. Поэтому я думаю, что г. Емменсу для убедительности не только следовало бы раскрыть «секрет», но и попробовать, да и показать, если

(химически, физически и механически) вещества, входящую как в простые, так и в сложные тела. При таком представлении о химических элементах — они оказываются чем-то отвлеченным, так как в отдельности мы их не видим и не знаем. К такому почти идеалистическому [⊙] представлению столь реалистическое знание, как химия, пришло по совокупности всего доныне наблюденного, и если это представление можно отстаивать, то лишь как предмет глубоко укоренившегося убеждения, доныне оказавшегося совершенно согласным с опытом и наблюдением. В этом смысле понятие о химических элементах имеет глубоко-реальное основание во всей науке о природе, так как, например, углерод нигде, никогда, никем и нисколько не превращен в какой-либо другой элемент, тогда как простое тело — уголь — превращено в графит и алмаз и, быть может, когда-нибудь можно будет превратить его и в вещество жидкое или газообразное, если удастся найти условия упрощения сложнейших частиц угля. Главное понятие, с которым возможно приступить к объяснению периодической законности, состоит именно в коренном различии представлений об *элементах* и о простых телах. Углерод — элемент, нечто неизменное, содержащееся, как в угле, так и в углекислом газе или в светильном, как в алмазе, так и в массе изменчивых органических веществ, как в известняке, так и в дереве. Это — не конкретное тело, а весомое (материальное) вещество с суммой свойств. Как в парах воды или в снеге нет конкретного тела — жидкой воды, а есть то же весомое вещество с суммой ему одному принадлежащих свойств, так во всем углеродистом содержится материально-однородный углерод: не уголь, а именно углерод *. Простые тела суть

можно, превращение золота в серебро, тем более, что при получении из дорогого металла другого, в 30 раз более дешевого, денежные интересы будут, очевидно, на далеком плане, а интересы правды и истины окажутся явно на первом, теперь же дело представляется, на мой взгляд, с обратной стороны. [⊙]

Д. Менделеев (окт. 1897).

* Здесь термин (слово, название) ясно выражает различие понятий об угле и углероде или о простом теле и элементе, но для многих других элементов (даже

вещества, содержащие только один какой-либо элемент, и понятие о них становится прозрачно-ясным только тогда, когда признается укрепившееся представление об атомах (см.) и частицах (см.) или молекулах, из которых слагаются однородные вещества, причем понятию об элементе отвечает атом, а простому телу — частица. Простые тела, как и все тела природы, составлены из частиц: вся их разница от сложных тел состоит лишь в том, что частицы сложных тел содержат разнородные атомы двух или многих элементов, а частицы простых тел — однородные атомы данного элемента *. Все, что излагается далее, должно относиться именно к элементам, т. е., например, к углероду, водороду и кислороду, как составным частям сахара, дерева, воды, угля, кислородного газа, озона и т. п., но не простым телам, элементами образуемым. При этом, очевидно, является вопрос: как же можно находить какую-либо реальную законность в отношении к таким предметам, как элементы, существующие лишь как представления современных химиков, и что же реально осуществимое можно ожидать, как следствие из расследования каких-то отвлеченностей? ** Действительность отвечает на подобные вопросы с пол-

для всех почти иных) этого различия терминов не существует. Так, водородом называют как простое газообразное тело, так и элемент, содержащийся в воде и в массе других жидких, газообразных и твердых сложных тел. Можно думать, что со временем это несовершенство языка будет исправлено.

* Очевидно, что частицы только простых тел могут содержать по одному атому, у сложных же всегда 2 или более атома в частице. Это оправдывается наблюдениями над плотностями пара, теплоемкостью и т. п., но развитие этого завело бы далеко.

** Такие понятия крайнего или материалистического позитивизма, ложно нередко приписываемого естествоиспытателям, опровергаются, между прочим, чисто реальными следствиями, вытекающими из периодического закона, оперирующего над воображаемыми элементами, и в этом отношении периодический закон имеет свое значение тем более, что все его дело ново исторически и касается такого реалистического предмета, какова вся современная химия, где на каждом шагу осуществляются переходы от чисто отвлеченных представлений к чисто реальному получению веществ со всеми атрибутами материальной конкретности. Здесь повторяется в сущности то же, что в геометрии или математике вообще: объект, например, круг, эллипсис или ряд чисел, чисто отвлеченный, а результат

ной ясностью: отвлечения, если они правдивы (содержат элементы истины) и соответствуют реальности, могут служить предметом точно такого же исследования, как и чисто материальные конкретности. Так, химические элементы, хотя суть отвлеченности, подлежат исследованию совершенно такому же, как простые или сложные тела, которые можно накалить, взвесить и вообще подвергать прямому наблюдению. Сущность дела здесь в том, что у химических элементов, на основании опытного исследования простых и сложных тел, ими образуемых, открываются свои индивидуальные свойства и признаки, совокупность которых и составляет предмет исследования. Мы и обратимся теперь к перечислению *некоторых* из особенностей, принадлежащих химическим элементам, чтобы затем показать периодическую законность химических элементов.

Свойства химических элементов должно разделить на качественные и количественные, хотя бы первые из них и сами по себе подлежали измерению. К числу качественных прежде всего принадлежит свойство образовывать кислоты и основания. Хлор может служить образцом первых, так как и с водородом, и кислородом образует явные кислоты, способные с металлами и основаниями давать соли, начиная с перво-

работы над этими отвлеченностями чисто материальный и конкретно оправдывается над явлениями астрономическими, механическими и т. п. В этом сочетании идеально-отвлеченного с реально-материальным и должно искать объяснения того, что физико-математическая область знаний занимает ныне глубочайшие умы и захватывает все более и более широкие области и кругозоры. Здесь впервые сочетались, без искусственного эклектизма, идеализм с материализмом, отвлеченность с конкретностью, монархически-общее с демократически-частным, стоицизм с эпикурейством, и все совершающееся показывает, что в этом направлении последует безграничное дальнейшее развитие. Упреки крайних идеалистов — в материализме естествознания — парализуются упреками тому же естествознанию со стороны крайних материалистов — в отвлеченности всех исходных точек наших знаний о природе. А несомненные успехи в познании и покорении природы, вместе со скромным трудолюбием искателей истины и с их откровенным изложением всех путей, для того применяемых, ведут к всеобщему признанию и расширению области приложения способов, применяемых современным естествознанием.

Д. Менделеев.

образа солей — поваренной соли. Натрий же поваренной соли NaCl может служить образцом элементов, дающих только основания, так как кислотных окислов с кислородом он не дает, образуя или основание (окись натрия), или перекись, обладающую характерными признаками типической перекиси водорода. Все элементы суть более или менее кислотные или основные, с явными переходами от первых ко вторым. Это качественное свойство элементов электрохимии (с Берцелиусом во главе) выразили, отличив электроотрицательные элементы, подобные хлору, от электроположительных, [313] сходных с натрием, на основании того, что первые при разложении током являются на аноде, а вторые на катоде. То же качественное различие элементов выражается отчасти и в различении металлов и металлоидов, так как основные элементы относятся к числу таких, которые в виде простых тел дают настоящие металлы, а кислотные элементы образуют в виде простых тел металлоиды, не имеющие вида и механических свойств настоящих металлов. Но во всех этих отношениях не только невозможно прямое измерение, позволяющее устанавливать последовательность перехода от одних свойств к другим, но и нет резких различий, так что есть элементы в том или ином отношении переходные или такие, которые можно отнести и в тот, и в другой разряд. Так, алюминий, по внешнему виду явный металл, отлично проводящий гальванический ток, в своем единственном окисле Al^2O^3 (глинозем) играет роль то основную, то кислотную, так как соединяется и с основаниями (напр. Na^2O , MgO и др.), и с кислотными окислами, например образуя серноглиноземную соль $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 = \text{Al}^2\text{O}^3 3\text{SO}^3$; и в том, и в другом случае он обладает слабо выраженными свойствами. Сера, образуя несомненный металлоид, во множестве химических отношений сходна с теллуrom, который по внешним качествам простого тела всегда относился к металлам. Такие случаи, очень многочисленные, придают всем качественным признакам элементов некоторую степень шаткости, хотя и служат к облегчению и, так сказать, оживлению всей системы знакомства с элементами, указывая в них признаки индивидуальности, позволяющей предугадывать еще не наблюдаемые свойства простых и сложных тел, образующихся из элементов. Эти

сложные индивидуальные особенности элементов придавали чрезвычайный интерес открытию новых элементов, не позволяя никоим образом сколько-нибудь предвидеть сумму физических и химических признаков, свойственных веществам, ими образуемым. Все, чего можно было достигать при изучении элементов, ограничивалось сближением в одну группу наиболее сходных, что уподобляло все это знакомство с систематикой растений или животных, т. е. изучение было рабским, описательным и не позволяющим делать какие-либо предсказания по отношению к элементам, еще не бывшим в руках исследователей. Ряд иных свойств, которые мы назовем количественными, выступил в надлежащем виде для химических элементов только со времени Лорана и Жерара, т. е. с 50-х годов текущего столетия, когда была подвергнута исследованию и обобщению способность взаимного реагирования со стороны состава частиц и укрепилось представление о двуюбъемных частицах, т. е. о том, что в парообразном состоянии, пока нет разложения, всякие частицы (т. е. количества веществ, вступающие в химическое взаимодействие между собою) всех тел занимают такой же объем, какой занимают два объема водорода при той же температуре и том же давлении. Не входя здесь в изложение и развитие начал, укрепившихся при этом, ныне общепринятом представлении, достаточно сказать, что с развитием унитарной или частичной химии в последние 40 или 50 лет получилась твердость, прежде не существовавшая, как в определении атомных весов (см. Вес атомов) [⊙] элементов, так и в определении состава частиц простых и сложных тел, ими образуемых, и стала очевидною причина различия свойств и реакций обыкновенного кислорода O^2 и озона O^3 , хотя оба содержат только кислород, как и разность маслородного газа (этилена) C^2H^4 от жидкого цетена $C^{16}H^{32}$, хотя оба содержат на 12 весовых частей углерода по 2 весовых части водорода. В эту многознаменательную эпоху химии выступило в ней для каждого хорошо обследованного элемента два более или менее точных количественных признака или свойства: вес атома (см.) [⊙] и тип (форма) состава частиц соединений, им образуемых, хотя ничто не указывало еще ни на взаимную связь этих признаков, ни на соот-

ношение их с другими, особенно качественными, свойствами элементов. Вес атома, свойственный элементу, т. е. неделимое, наименьшее относительное количество его, входящее в состав частиц всех его соединений, особенно был важен для изучения элементов и составлял их индивидуальную характеристику, пока чисто эмпирического свойства, так как для определения атомного веса элемента надобно узнать не только эквивалент или относительный весовой состав некоторых его соединений с элементами, вес атома которых известен из иных определений, или условно принят известным *, но и определить (по реакциям, плотностям паров и т. п.) частичный вес и состав хоть одного, а лучше многих из соединений, им образуемых. Этот путь опыта столь сложен, длинен и требует такого совершенно очищенного и тщательно изученного материала из числа соединений элемента, что для многих, особенно для редких в природе элементов, при отсутствии особо попутительных причин, оставалось много сомнений относительно истинной величины атомного веса, хотя весовой состав (эквивалент) некоторых соединений их и был установлен; таковы, например, были уран, ванадий, торий, бериллий, церий и др. При чисто эмпирическом значении веса атома не было и особого интереса углубляться в этот предмет для элементов, редко подвергаемых исследованию, тем не менее для большой массы обыкновеннейших элементов величины атомных весов можно было уже в начале 60-х годов считать твердо установленными, особенно после того, как Канницаро (см.) твердо установил для многих металлов, например, Ca, Ba, Zn, Fe, Cu и т. п. [314] явное их отличие от K, Na, Ag и т. п., показав, что частицы, например хлористых, соединений первых из них содержат вдвое более хлора, чем вторых, т. е. что Ca, Ba, Zn и т. д. дают CaCl_2 , BaCl_2 и т. д., т. е. двуатомны (двуэквивалентны или двувалентны), тогда как K, Na и т. п. одноатомны (одноэквивалентны), т. е. образуют KCl, NaCl и т. п. В эпоху около середины текущего столетия вес

* Прежде за такой принимали водород, которого вес атома условно приняли равным 1, а ныне, как мы и придерживаемся далее, принято, ради некоторых удобств, считать вес атома кислорода равным 16, причем $H=1,008$.

атома элементов послужил уже одним из признаков, по которым стали сличать сходственные элементы групп, например:

Галоиды:	Аналоги кислорода:	Щелочные металлы:
Фтор $F = 19$	Кислород . . . $O = 16$	Натрий . . $Na = 23$
Хлор $Cl = 35,5$	Сера $S = 32$	Калий . . . $K = 39$
Бром $Br = 80$	Селен $Se = 78$	Рубидий . . $Rb = 85$
Иод $I = 127$	Теллур $Te = 126$	Цезий . . . $Cs = 132$

Другой из важнейших количественных признаков элементов представляет состав частиц высших соединений, ими образуемых. Здесь более простоты и ясности, потому что Дальтонов закон кратных отношений (или простоты и цельности числа атомов, входящих в состав частиц) уже заставляет ждать только немногих чисел и разобраться в них было легче. Обобщение выразилось в учении об атомности элементов или их валентности. Водород есть элемент одноатомный, ибо дает по одному соединению HX с другими одноатомными же элементами, представителем которых считался хлор, образуя HCl . Кислород двуатомен, потому что дает H^2O или соединяется вообще с двумя X , если под X подразумевать одноатомные элементы. Так получают $HClO$, Cl^2O и т. д. В этом смысле азот считается трехатомным, так как дает NH^3 , NCl^3 ; углерод четырехатомным, потому что образует CH^4 , CO^2 и т. д. Сходные элементы одной группы, например галоиды, дают и сходные частицы соединений, т. е. имеют одну и ту же атомность. Чрез все это изучение элементов очень сильно двинулось вперед. Но было немало трудностей разного рода. Особую трудность представили соединения кислорода, как элемента двуатомного, способного замещать и удерживать X^2 , в силу чего совершенно понятно образование Cl^2O , $HClO$ и т. п. соединений с одноатомными элементами. Однако тот же кислород дает не только $HClO$, но и $HClO^2$, $HClO^3$ и $HClO^4$ (хлорная кислота), точно так же, как не только H^2O , но и H^2O^2 (перекись водорода). Для объяснения пришлось признать, что кислород, в силу своей двуатомности, обладая двумя сродствами (как говорят), способен втиснуться в каждую частицу и встать между

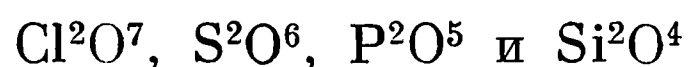
всякими двумя атомами, в нее входящими. Трудностей при этом получилось много, но остановимся на двух, по-моему, важнейших, Во-первых, оказалась как бы грань O^4 для числа кислородных атомов, входящих в частицу, а этой грани нельзя ждать на основании допущенного. Притом, приближаясь к грани, получались часто соединения не менее, а более прочные, чего уже вовсе нельзя допустить при представлении о втиснутых атомах кислорода, так как, чем более их взойдет, тем вероятнее было иметь непрочность связей. А между тем $HClO^4$ прочнее $HClO^3$, эта последняя прочнее $HClO^2$ и $HClO$, тогда как HCl опять тело химически очень прочное. Грань же O^4 выступает в том, что водородным соединениям разной атомности:



отвечают высшие кислородные кислоты:



в которых одинаково содержатся четыре атома кислорода. Из этого даже выходит тот неожиданный вывод, что считая H — одно-, а O — двуатомными элементами, по кислороду способность к соединению выходит обратная, чем по водороду, так как безводные окислы, отвечающие выше написанным кислотам, суть:



или



т. е., по мере того как у элементов увеличивается свойство удерживать атомы водорода или возрастая в атомности, уменьшается способность удерживать кислород; хлор, так сказать, одноатомен по водороду и семиатомен по кислороду, а фосфор или аналогический с ним азот трехатомен в первом смысле, а во втором — пятиатомен, что видно и по другим соединениям, например NH^4Cl , $POCl^3$, PCl^5 и т. п. Во-вторых, все, что знаем, явно указывает на глубочайшее различие в присоединении кислорода (втискивании его, судя по представлению об атомности элементов) в том случае, когда обра-

зуется перекись водорода, от того, когда происходит, например из H^2SO^3 (сернистая кислота), серная кислота H^2SO^4 , хотя H^2O^2 отличается от H^2O точно так же атомом кислорода, как H^2SO^4 от H^2SO^3 , и хотя раскислители в обоих случаях переводят высшую степень окисления в низшую. Разность в отношении к реакциям, свойственным H^2O^2 и H^2SO^4 , особенно выступает по той причине, что серной кислоте отвечает своя перекись (надсерная кислота, аналог которой, надхромовая, недавно изучена Wiede и содержит, по его данным, H^2CrO^5), обладающая совокупностью свойств перекиси водорода. Значит, есть существенная разность в способе присоединения кислорода в «солеобразных» окислах и настоящих перекисях (о чем см. далее) и, значит, простым втискиванием атомов кислорода между другими выражать все случаи присоединения кислорода недостаточно, а если выражать, то скорее всего это следует применять к перекисям, а не к образованию, так сказать, нормальных соединений кислорода, приближающихся к RH^nO^4 , где n , число атомов водорода, не бывает более 4, как и число атомов кислорода в кислотах, содержащих один атом элементов R. Приняв сказанное во внимание и [315] означая вообще чрез R атом элементов, вся совокупность сведений о солеобразных окислах приводится к тому выводу, что число самостоятельных форм или видов окислов очень не велико и ограничивается следующими восемью:

R^2O , например K^2O , Ag^2O .

R^2O^2 или RO , например CaO , FeO .

R^2O^3 , например Al^2O^3 , N^2O^3 .

R^2O^4 или RO^2 , например CO^2 , SiO^2 .

R^2O^5 , например N^2O^5 , P^2O^5 .

R^2O^6 или RO^3 , например SO^3 , CrO^3 .

R^2O^7 , например Cl^2O^7 , Mn^2O^7 .

R^2O^8 или RO^4 , например OsO^4 , RuO^4 .

Эта стройность и простота форм окисления вовсе не вытекает из учения об атомности элементов в его обычной форме (при определении атомности по соединению с Н или Cl) и есть дело прямого сличения кислородных соединений самих по себе. Вообще учение о постоянной и неизменной атомности элементов включает в себе трудности и несовершенства (ненасыщенные соединения, подобные CO, пересыщенные, подобные JCl^3 , соединения с кристаллизационною водою и т. п.), но оно в двух отношениях имеет и поныне важное значение, а именно с ним достигнута простота и стройность выражения состава и строения сложных органических соединений, и в отношении к выражению аналогии сродственных элементов, так как атомность, почему бы ее не считали (или состав частиц сходственных соединений), в таком случае оказывается одинаковою. Так, например, сходные между собою во многом ином галоиды или же металлы данной группы (щелочные, например) оказываются всегда обладающими одинаковою атомностью и образующими целые ряды сходных соединений, так что существование этого признака есть уже до некоторой степени указатель аналогии.

Чтобы не усложнять изложения, мы оставим перечисление других качественных и количественных свойств элементов (например, изоморфизма, теплот соединения, показателей преломления и т. п.) и прямо обратимся к изложению периодического закона, для чего остановимся: 1) на сущности закона, 2) на его истории и применении к изучению химии, 3) на его оправдании при помощи вновь открытых элементов, 4) на применении его к определению величины атомных весов и 5) на некоторой неполноте существующих сведений.

1. Сущность периодической законности

Так как из всех свойств химических элементов атомный их вес наиболее доступен для численной точности определения и для полной убедительности, то исходом для нахождения законности химических элементов всего естественнее положить веса атомов, тем более, что в весе (по закону сохранения масс) мы имеем дело с не-

уничтожаемым и важнейшим свойством всякой материи. Закон есть всегда соответствие переменных, как в алгебре функциональная их зависимость. Следовательно, имея для элементов атомный вес как одну переменную, для отыскания закона элементов следует брать иные свойства элементов, как другую переменную величину, и искать функциональной зависимости. Взяв многие свойства элементов, например их кислотность и основность, их способность соединяться с водородом или кислородом, их атомность или состав их соответственных соединений, теплоту, выделяемую при образовании соответственных, например хлористых соединений, даже их физические свойства в виде простых или сложных тел сходного состава и т. п., можно подметить периодическую последовательность в зависимости от величины атомного веса. Для того, чтобы это выяснить, приведем сперва простой список всех, хорошо ныне * из-

* Не помещены мною, по сомнительности данных (например для тербия) или по причине неуверенности в самом существовании отдельных элементов (особенно это относится к различию неодима от празеодима, которые отвечают обыкновенно признаваемому дидиму), следующие элементы из числа указанных в своде Кларка:

Неодимий	140,80
Празеодимий	143,60
Самарий	150,26
Гадолиний	156,76
Тербий	160,00
Ербий	166,32
Тулий	170,70

Все эти очень редкие и трудно выделяемые элементы по величине их атомного веса помещаются между церием и иттербием, также редкими, но лучше изученными элементами. В отношении к ним, сверх всего прочего (особенно же: самостоятельности, т. е. отсутствия смешений), подлежит сомнению и самый состав окислов R^2O^3 , так как он, и то лишь по периодической законности, установлен только для следующих редких элементов: Ce, Y, La и Yb и распространять этот вывод на все другие преждевременно. По отношению же к аргону и гелию, ☉ также не приведенным в таблице, должно заметить, во-первых, что и

вестных определений атомного веса элементов, руководясь недавним сводом, сделанным F. W. Clarke («Smithsonian Miscellaneous Collections» 1075: «A recalculation of the atomic weights», Вашингтон, 1897, стр. 364), так как его ныне должно считать наиболее достоверным и содержащим все лучшие и новейшие определения. При этом примем, вместе с большинством химиков, условно атомный вес кислорода равным 16. Подробное исследование «вероятных» погрешностей показывает, что примерно для половины приведенных результатов погрешность чисел менее 0,1%, но для остальных она доходит до нескольких десятых, а для иных, быть может, и до процентов. Все атомные веса приведены по порядку их величины.

[316]

Ряды.	O = 16		Ат. веса.
1	Водород	H	1,008
2	{ Литий	Li	7,03
	{ Бериллий, Gl или	Be	9,08
	{ Бор	B	10,95
	{ Углерод	C	12,01
	{ Азот, Az или	N	14,04
	{ Кислород	O	16
	{ Фтор	F	19,06

Кларк не дает для них атомного веса в своем свode, во-вторых, что оба они, хотя несомненны в отношении существования (Релей и Рамзай), до сих пор не введены ни в одно соединение, без чего нельзя говорить о весе атомов, и, в-третьих, — для них, по плотности газа, известен лишь частичный вес: аргона около 2.19,9, а гелия около 2.2, 1, а потому, считая (на основании данных о физических свойствах), что в частицах аргона и гелия содержится по одному атому, можно полагать их атомный вес равным: для аргона 39,8 и для гелия 4,2, но полной уверенности в этом быть не может, пока не будут получены их соединения, и до тех пор нет никакого основания входить в ближайшее обсуждение места этих элементов в среде других и этим способом усложнять изложение периодической законности.

Д. Менделеев.

Ряды.	O = 16		Ат. веса.
3	{	Натрий	Na 23,05
		Магний	Mg 24,28
		Алюминий	Al 27,11
		Кремний	Si 28,40
		Фосфор	P 31,02
		Сера	S 32,07
		Хлор	Cl 35,45
4	{	Калий	K 39,11
		Кальций	Ca 40,07
		Скандий	Sc 44,12
		Титан	Ti 48,15
		Ванадий	V 51,38
		Хром	Cr 52,14
		Марганец	Mn 54,99
5	{	Железо	Fe 56,02
		Кобальт	Co 58,93
		Никкель	Ni 58,69
		Медь	Cu 63,60
		Цинк	Zn 65,41
		Галлий	Ga 69,91
		Германий	Ge 72,48
	{	Мышьяк	As 75,01
		Селен	Se 79,02
		Бром	Br 79,95

* Периодическая законность дает повод утверждать, что атомный вес кобальта менее, чем никкеля, но большинство существующих определений, показывая, что атомные веса Co и Ni очень близки, все же заставляет донныне приписывать кобальту несколько больший вес атома. Можно, однако, полагать, что способы отделения и приемы для определения состава не довольно донныне точны и что более точные определения дадут для Co меньший вес, чем для Ni.

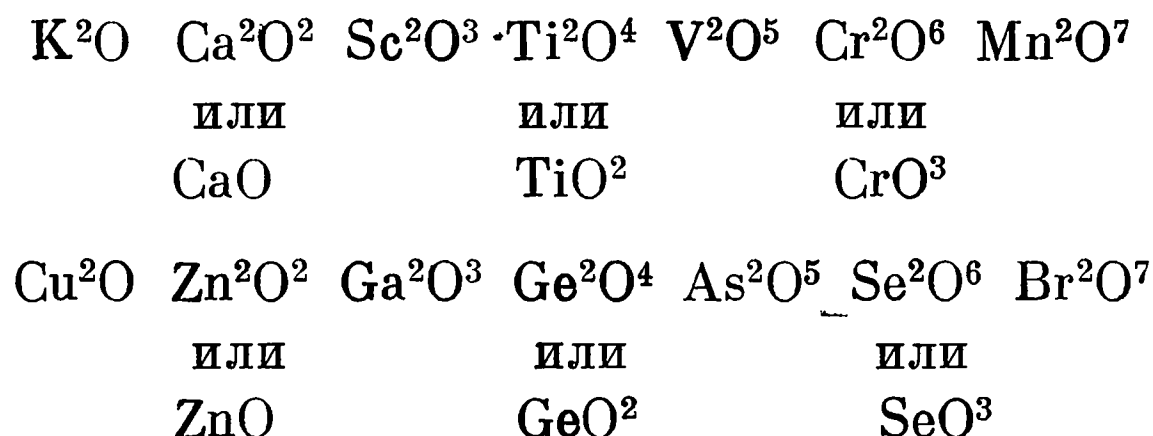
Ряды.	O = 16		Ат. веса.
6	{	Рубидий	Rb 85,43
		Стронций	Sr 87,61
		Иттрий	Y 89,02
		Цирконий	Zr 90,40
		Ниобий, Сb или	Nb 93,73
		Молибден	Mo 95,99
7	{	Рутений	Ru 101,68
		Родий	Rh 103,01
		Палладий	Pd 106,36
		Серебро	Ag 107,92
		Кадмий	Cd 111,95
		Индий	In 113,85
		Олово	Sn 119,05
		Сурьма	Sb 120,43
		Теллур	Te 127,49
		Иод	J 126,85
Часть 8 ряда	{	Цезий	Cs 132,89
		Барий	Ba 137,43
		Лантан	La 138,64
		Церий	Ce 140,20
Часть 10 ряда	{	Иттербий	Yb 173,19
		Тантал	Ta 182,84
		Вольфрам	W 184,83

* Точно так же, как для Ni и Co, для теллура и иода периодическая законность заставляет ждать, при новых, более точных определениях, что атомный вес теллура будет менее, чем иода. Вероятнее всего, доныне, как и утверждает Браунер, что в теллуре есть поныне не отделенная подмесь элемента с большим атомным весом, но нельзя также не высказать пожелания, чтобы атомный вес иода был вновь проверен, что быть может поведет к необходимости увеличения его атомного веса.

Ряды.	O = 16		Ат. веса
	Осмий	Os	190,99
	Иридий	Ir	193,12
	Платина	Pt	194,89
Часть 11 ряда	{ Золото	Au	197,23
	{ Ртуть	Hg	200,00
	{ Таллий	Tl	204,15
	{ Свинец	Pb	206,92
	{ Висмут	Bi	208,11
Часть 12 ряда	{ Торий	Th	232,63
	{ Уран	U	239,59

В этом сопоставлении уже намечена периодическая законность и она выражена в рядах, каждый из которых содержит до некоторой степени явное периодическое повторение одних и тех же количественных и качественных свойств элементов, особенно примечаемое тогда, когда взять целые периоды (большие), содержащие один четный ряд и следующий за ним нечетный. Так, ряд 2-ой начинается Li — металлом щелочным — и в соединении с рядом 3-м образует период, кончающийся галогидом Cl с явно кислотными свойствами представителя металлоидов. Точно так же в следующем большом периоде, содержащем 4-ый и 5-ый ряды, началом служит щелочной металл K, а концом галогид Br; в периоде, содержащем 6 и 7 ряды, опять в начале щелочной металл Rb, а в конце галогид иод. Следующий период, начинаясь опять явно щелочно-металлическим цезием, очевидно не полон, а в следующих периодах известны лишь некоторые средние элементы, но ни начальные щелочные металлы, ни конечные галогиды неизвестны. Если взять один из полных периодов, например (4 и 5 ряды), начинающийся калием и кончающийся бромом, то можно здесь подметить прежде всего содержание двух рядов с возрастающею, судя по кислородным соединениям, атомностью входящих элементов. Притом это возрастание, по отно-

шению к кислороду, идет в каждом ряде совершенно последовательно для *высших солеобразных окислов*, например для 4 и 5 рядов:



Вообще в каждом ряде:

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
Высшие соле- образ. окислы . . .	R^2O	R^2O^2	R^2O^3	R^2O^4	R^2O^5	R^2O^6	R^2O^7

В первых группах — основания, в последних — кислоты, в середине — промежуточные по характеру, слабо-основные и слабо-кислотные окислы, примером которых лучше [317] всего могут служить ZnO и TiO^2 . Важнее всего обратить внимание на повторение свойств в рядах и периодах и на существование в более полных из периодов между четным рядом и следующим нечетным 3-х элементов, относимых к VIII группе. Таковы Fe, Co и Ni между 4 и 5 рядами, Ru, Rh и Pd между 6 и 7 рядами и Os, Ir и Pt между 10 и 11 рядами. Таким образом сущность дела выразится таблицею периодической системы: *

* Вид или форма расположения элементов по периодической законности может быть изменяема до чрезвычайности, располагая элементы по поверхности цилиндра, по спирали, по ломаной или зубчатой линии и т. п. Тот вид расположения, который приведен здесь, есть начальный и мне кажется наиболее простым и наглядным. Вообще, ради сокращения изложения в этой статье приведено лишь главнейшее из относящегося к периодической законности, у которой ныне есть уже своя большая литература, в которой разбираются многие частности, относящиеся к периодической законности.

Группы.

I	Li	K	Rb	Cs	—	—
II	Be	Ca	Sr	Ba	—	—
III	B	Sc	Y	La	Yb	—
IV	C	Ti	Zr	Ce	—	Th
V	N	V	Nb	Di?	Ta	—
VI	O	Cr	Mo	—	W	U
VII	F	Mn	—	—	—	—
VIII {	—	Fe	Ru	—	Os	—
	—	Co	Rh	—	Ir	—
	—	Ni	Pd	—	Pt	—
I	HNa	Cu	Ag	—	Au	—
II	Mg	Zn	Cd	—	Hg	—
III	Al	Ga	In	—	Tl	—
IV	Si	Ge	Sn	—	Pb	—
V	P	As	Sb	—	Bi	—
VI	S	Se	Te	—	—	—
VII	Cl	Br	J	—	—	—

Начиная с водорода, первые с наименьшим атомным весом элементы до Na представляют не мало своих особенностей, как примечено давно во всех подобных рядах и сложных тел. Например, первые члены ряда предельных спиртов $C^nH^{2n+2}O$ будут, при $n=0$ и $n=1$, вода H^2O и древесный спирт CH^4O и в них известно много особенностей. Эти легчайшие элементы, от H до Na, называются типическими, ибо в них выражены, как в образцах и в наиболее ясной форме, все виды и свойства, но и со своими особенностями. Взяв затем остальные элементы, мы видим, что в одной строке, то есть на одном месте в периоде, встречаются ближайшие, давно установленные аналоги, например K, Rb и Cs; Ca, Sr и Ba; Cu, Ag и Au; P, As и Sb; S, Se и Te; Cl, Br и J. Следовательно, периодическая законность показывает связь, существующую между ближайшими аналогами, сближает их и вызывает признание не подмечавшихся аналогий, примером которых могут служить аналогии: Hg с Mg,

Zn и Cd, V с Nb и Ta, Ce с Zr и Ti, Pt и Pd с Ni, Pb с Sn и т. п.* В каждом большом периоде между начальным четным и конечным нечетным рядами помещаются выше упомянутые элементы VIII группы, где известно 9 элементов: Fe, Co и Ni, Ru, Rh и Pd, и Os, Ir и Pt, которые характеризуются особо совокупностью самобытных свойств, для чего достаточно упомянуть, например, о соединениях Ni и Pt с окисью углерода, о столь характерных двойных синеродистых металлах, как те, которые содержат Fe, Pt и т. п., а особенно о том, что только для элементов этой группы, а именно Os и Ru, известны окислы состава OsO_4 . Притом элементы эти во всех отношениях представляют свойства, переходные от последних членов четных рядов к первым членам нечетных, например Fe, Co и Ni представляют переход от Cr и Mn к Cu и Zn. Таким образом сопоставление элементов по величине их атомного веса раскрывает или показывает главнейшие их взаимные качественные отношения и аналогии и в то же время отвечает изменению в них способности к соединениям, что видно не только по правильности в составе окислов, но и во множестве других случаев. Например, по отношению к водороду только в типических элементах 2-го ряда и только в последних группах *нечетных* рядов существует способность образовывать летучие и газообразные соединения**, притом в порядке, совершенно отвечающем группам, как видно из примера:

Группы	IV	V	VI	VII
	CH_4	NH_3	OH^2	FH
	SiH_4	PH_3	SH^2	ClH и т. п.,

чем и обобщается вышеупомянутое уменьшение способности к соединению с водородом по мере возрастания способности к соединению

* Нам пришлось бы чрезмерно расширить изложение, если бы все замечания, подобные здесь сделанным, мы стали подробнее доказывать и развивать. Желających познакомиться ближе с этими частностями должно отослать к сочинению Д. Менделеева: «Основы химии» (1895).

** То же по отношению к образованию металлоорганических соединений, но при сжатости изложения я не могу на этом остановиться.

Д. М.

с кислородом (например Cl по отношению к H одноатомен, а по O семиатомен). В том же ряде понятий уясняется и образование предельного насыщения кислородом O^4 , указанное выше и атомностью не уясняемое. В самом деле, если C дает CO^2 , то ее высший гидрат (ортоугольная кислота) и должен иметь состав $C(HO)^4=CH^4O^4$, а хлор, если дает Cl^2O^7 и HCl, как видно по его месту в периодической системе элементов, то и гидрат высшего окисла будет $ClO^3(OH)=ClHO^4$; то же и для элементов V и VI групп. Такого же рода простота и правильность открываются и для чисто физических свойств и отношений, отвечающих аналогическим соединениям или состояниям элементов. Так, например, удельные веса (а следовательно, и удельные объемы или частные от деления веса атома на уд. вес) в твердом и жидком виде (не говоря уже о газообразном, потому что он прямо зависит от атомного веса и числа атомов в частице) как для самих простых тел, так и для их аналогических соединений в данном ряде последовательно изменяются по мере изменения атомного веса или при [318] переходе от одной группы к другой; достаточно и одного примера 7-го ряда:

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Уд. вес. . .	10,5	8,6	7,4	7,2	6,7	6,4	4,9
» объем . .	10,3	13	14	16	18	20	26,

т. е. по мере постепенного возрастания атомного веса здесь уд. вес явно, но постепенно уменьшается, а уд. объем увеличивается. При переходе же от конечного галоида к начальному (для следующего периода) щелочному металлу (здесь от J к Cs) сразу совершается скачок, а именно, например для Cs уд. вес 2,37, уд. объем 56, т. е. слишком вдвое, чем для иода. Наибольшая плотность и наименьший уд. объем отвечают в периодах элементам VIII группы (Ni, Ru, Os), а между типическими элементами, образующими как бы свой особый период, среднему из элементов бору (уд. вес 2,5, уд. объем 4,4). Подобная же этой волнообразная (периодическая), если можно

так выразиться, зависимость, отвечающая периодической законности, замечается и для иных свойств, например для температур плавления простых тел, для температур кипения соответствующих (напр. металлоорганических) соединений, для удельного их веса и т. п. физических свойств, прямо определяемых наблюдением и не содержащих уже в себе — как атомность — никаких отвлеченных представлений. Входить здесь в подробности всех этих отношений мне кажется неуместным.

Всю совокупность соотношений, замечаемых при подобных сличениях, можно формулировать в следующем положении: *химические и физические свойства соединений, образуемых элементами, находятся в периодической зависимости от величины атомного веса элементов.* Это и составляет сущность периодической законности. Нельзя при этом не остановить внимания на том, что возрастание атомного веса состоит в увеличении массы, а при увеличении массы во всех обычных случаях идет все время последовательное изменение (например возрастает, при прочих равных обстоятельствах, притяжение, объем и т. п.) в определенную сторону, здесь же это замечается только до известного предела (например до перехода от одного периода к другому или до VIII группы в периоде и т. п.), после которого или совершается обратное изменение, или начинается повторение прежнего, как в пиле повторяются зубья и имеют высшие и низшие точки. Эта сторона дела придает периодической законности общий своеобразный интерес новизны и заставляет думать, что замеченная законность может послужить к объяснению природы химических элементов*, которые поныне составляют последнюю грань постижения химических превращений.

* Но я, с своей стороны, не могу думать, что периодическая законность служит косвенным подтверждением мысли об единстве материи, т. е. о том, что все элементы суть прочные (в существующих условиях) полимеры или формы равновесия, при разных степенях сгущения, одной и той же первичной материи, так как тогда по мере возрастания веса следовало бы ждать все однообразного изменения свойств, а не повторения их перемены в тех же начальных формах. Объяснения причины периодического закона мы не знаем, но не должно забы-

2. История и приложение периодической законности

Первые, но слабо обработанные замечания о связи между величиной атомного веса элементов и свойствами их соединений явились при изучении атомных весов, например у Дюма, Гладстона, Кремерса, Петтенкофера, Ленссена, Л. Мейера и др., заметивших правильность изменения атомного веса в группах сходственных элементов. Первые попытки расположить все элементы в ряды по величине их атомного веса встречаются у Шанкуртуа (*vis tellurique*) и Ньюландса (*Law of octaves*), но хотя при этом и было подмечено совпадение с известными до тех пор аналогиями, но взаимное соответствие и последовательность групп не служили предметом наблюдения, носившего характер отрывочной неполноты, и все изложение, как всякие первые попытки, было лишено такого значения, чтобы обратить на себя внимание. Только в 1869 г. Д. Менделеев, не имея в виду сопоставлений Шанкуртуа и Ньюландса, а вновь подметив общность соотношения и периодичность зависимости свойств элементов от их веса атомов, в Рус. Химич. Общ. точно формулировал периодический закон, вывел много новых из него следствий и показал такую важность предмета, что к нему обратились многие, а затем полнее развил периодическую законность как в своем сочинении «Основы химии», так и в статьях, помещенных в «*Liebig's Annalen*»^o и в «Журнале Русского Химического Общества» (1871),^o где с определенностью вывел необходимость изменить атомные веса Ce, U, Be, In, Y и др., исправить определения атомного веса Ti, Os, Ir, Pt, Au и др.

вать, что с открытия его прошло всего менее 30 лет и что закон тяготения, открытый более 200 лет и имеющий первенствующее значение в естествознании — еще не объяснен по своему существу. Им пользуются и пользуются законно, так и периодической законностью можно и должно пользоваться, хотя причина и не ясна. Можно надеяться, что со временем она найдется, а пока лучше прилагать усилия к разработке предмета, так как от этого косвенно возрастает вся совокупность познания об элементах, для чего периодическая законность уже и доныне сделала не мало, как отчасти излагается далее.

Д. Менделеев

и ждать совершенно определенной совокупности свойств от неоткрытых еще элементов, из числа которых особенно остановился на свойствах тогда неизвестных, а ныне уже полученных аналогов — бора (описанного под названием экабора, а ныне названного скандием), алюминия (ныне называемого галлием) и кремния (ныне германия). То, что касается церия, Менделеев сам проверил, определив его теплоемкость, а затем подтвердил Браунер в Праге. Роско в Англии, Циммерман в Германии и др. оправдали требуемое периодической законностью и указанное Менделеевым удвоение принятого прежде атомного веса урана. Торпе в Лондоне оправдал требуемый периодической законностью атомный вес титана, а исследования Зейберта, Крюсса, Маллета и др. подтвердили то соображение, вытекавшее из периодической законности, что величина атомного веса в ряде Os, Ir, Pt и Au должна идти возрастающей, тогда как прежние данные показывали обратное. Особенное же внимание [319] привлекли к себе исследования, касающиеся величины атомного веса бериллия, и оправдание периодической законности свойствами новооткрытых элементов, о чем говорится далее (3 и 4). Вместе с тем стали прилагать периодическую законность к изучению разных свойств простых и сложных тел (от изоморфизма до парамагнитности и теплот соединения) и везде находили оправдание общих начал, законом установленных, т. е. свойства стояли в периодической зависимости от атомного веса элементов, что и повело к общему признанию периодической законности, чему много содействовали труды и статьи особенно Роско, Браунера, Торпе, Лаури, Пиччини и К. Винклера, причем исходом признания и оправдания периодической законности считалась обыкновенно статья Менделеева, помещенная в «Liebig's Annalen», Supplementband VIII, 1871 г.,[©] хотя на русском языке все основное вышеизложенное и явилось ранее, а именно в 1869 и 1870 гг. Вообще периодическая законность, как и всякий иной закон природы, получает вес, значение и силу не с момента его появления и формулирования, а от того только, что его проверка и оправдание придает новый интерес науке, что он дает возможность видеть то, что помимо его остается неизвестным,

не отыскиваемым и не ожидаемым, и только тогда, когда ожидаемое по закону оправдывается в действительности, что и случилось с периодической законностью, как показано далее несколько подробнее в двух примерах *.

3. Оправдание периодической законности новооткрытыми элементами

До периодической законности ничто, кроме прямого опыта, не указывало вперед на необходимость существования каких-либо еще неизвестных элементов, ни тем более — на свойства известных элементов и их соединений. Это было прямым эмпиризмом, как видно, например, из того, что Rb, Cs, Tl и In, открытые с помощью спектральных исследований, оказались со свойствами, совершенно не ожидавшимися и заставившими изменить многие из предвзятых мнений, ранее господствовавших, например, когда тяжелый (удельный вес 11,8), как свинец (уд. вес 11,3), таллий оказался дающим в воде растворимую закись Tl^2O , гидрат которой $TlHO$ многим напоминает щелочи. С периодической законностью дело сильно изменилось, так как, во-первых, в системе элементов оказались сразу такие промежутки между известными элементами, заполнения которых должно было ждать при помощи вновь открываемых элементов, а, во-вторых, — и это всего важнее — для этих неизвестных элементов, судя по их месту в системе, $\odot$ должно было ждать не только определенных атомных весов и данных окислов и др. соединений, но и совершенно ясно предвидимых свойств для множества их соединений. Свойства эти легко выводить на основании

* Одним из косвенных доказательств того научного интереса, который доставил за последнее время периодический закон, служит между прочим и то обстоятельство, что сочинение Д. Менделеева «Основы химии», где этот закон развит и приложен ко всем элементам, двукратно издано в переводе на английский язык и переведено на немецкий и французский языки.

периодической законности для неизвестных элементов, если они окружены уже известными. Так, в 1869 г., когда был установлен периодический закон, не было известно элемента, ныне называемого германием, в IV группе 5-го ряда. Его место пустовало так же, как и место рядом с ним в III группе. Означим их $X_3 = Ea$ и $X_4 = Es$:

	3.	5.	7.
II	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112
III	Al = 27	Ea	In = 114
IV	Si = 28	Es	Sn = 119
V	P = 31	As = 75	Sb = 120

Из простого сопоставления видно: 1) что Ea (экаалюминий = ныне галлий) и Es (экасилиций = ныне германий) должны иметь атомные веса около 68—73, а именно Ea около 68—70 и Es около 72; 2) что Ea , окисляясь, даст Ea^2O^3 окись, сходную с Al^2O^3 и In^2O^3 , со слабым основным характером и со способностью давать квасцы, а Es даст окись EsO^2 еще более слабо-основную со слабо-кислотными признаками, среднюю по свойствам между SiO^2 и SnO^2 или между Ea^2O^3 и As^2O^5 ; 3) что так как удельные веса Zn (7,1) и As (5,65), а также Al (2,6) и In (7,4), равно как Si (2,3) и Sn (7,2) хорошо известны, то удельный вес Ea (ныне галлия) должен быть около 6,0 (оказался 5,96), хотя сперва Лекок-де-Буабодран утверждал, что в действительности по опыту меньше, что зависело от подмеси натрия *, и Es (ныне германия) около 5,5 (оказался, по Винклеру — 5,47, т. е. точь-в-точь ожидаемый); 4) что Es будет давать жидкое, летучее хлористое соединение $EsCl^4$, кипящее около 100° с удельным

* Если бы не было указаний периодической законности, так бы и считалось долго, что галлий имеет удельный вес 4,7, как было определено сперва, потому что ничто бы не указывало на неверность определения, ничто бы не побуждало проверять трудное получение и выделение галлия. Закон природы здесь, как и в массе иных случаев, указывает неверность, нередко существующую в «фактах», которые, в сущности, такие же «сделанные» (от *factum est*) данные, как и законы природы.

весом при 0° около 1,9, на основании свойств SiCl_4 и SnCl_4 , что окись EsO_2 должна иметь удельный вес около 4,7, легко образовать метегидрат, растворяться в кислотах, вообще быть близкою к TiO_2 и т. д. Не видя и ничего не испытывая в лаборатории, можно таким образом иметь полное понятие о свойствах таких элементов, которых еще никто не имел под руками, и в 1871 г. этим способом были указаны в подробностях свойства трех элементов, которые все затем были открыты и ныне известны под именами: 1) галлия Ga, открытого во Франции в 1875 г. Лекок-де-Буабодраном в цинковой обманке из Пиеррефита и тождественного с ожидавшимся экаалюминием; 2) скандия Sc, открытого Нильсоном в Швеции в 1879 г. между церитовыми металлами и оказавшегося равным предугаданному экабору; 3) германия Ge, извлеченного в 1886 г. К. Винклером во Фрейберге, в Германии, из саксонского минерала аргиродита и оказавшегося в точности воспроизводящим предвиденный экасилиций. Во [320] всех трех случаях предвиденные по периодическому закону свойства совершенно подтвердились и этим путем периодическая законность в сравнительно краткое время совершенно оправдалась. Здесь нельзя не указать на то, что для неизвестных элементов, вблизи или, так сказать, вокруг которых нет известных, нельзя бывает так подробно предвидеть свойства, как это оказалось возможным для Ge, Ga и Sc. Можно, например, сказать, что при открытии галоида X с атомным весом большим, чем иод, он все же будет образовывать KX , KXO_3 и т. п., что его водородное соединение HX будет газообразной, очень непрочной кислотой, что атомный вес будет или около 170 или 215, но ни для галоида из 9-го ряда, ни для галоида из 11-го ряда нельзя уже предвидеть многие подробности свойств, так как тут близко нет хорошо известных элементов. Далее можно думать, что в том первом ряду, где ныне известен лишь водород, будут открыты свои элементы, так же как в VIII группе между F и Na, но здесь не только край системы, но и типические элементы, а потому можно ждать своеобразия и особенностей. Быть может, недавно (1895) открытые гелий и аргон (Релей и Рамзай) отвечают указанным местам, но так как до сих пор

не удалось ввести ни один из них в соединения, то всякие суждения о их отношении к другим элементам ныне должно считать преждевременными, тем более, что и вес атома их нельзя считать совершенно уверенно установленным.

4. Приложение периодической законности к определению величины атомного веса

Аналитические исследования состава соединений данного элемента Z могут дать только эквивалент его в различных формах или степенях его окисления или вообще соединения, но ничего не могут дать по отношению к величине атомного веса, т. е. наименьшего числа эквивалентов, входящих в частицы элемента. Особенно ясно это, когда Z дает не одну, а несколько степеней окисления или форм соединения с O , Cl и др. Так, железо дает с 16 весовыми частями кислорода или закись, содержащую 56 вес. частей железа, или окись с 37,33 част. железа, или ангидрид железной кислоты с 18,67 железа, а потому сравнительно с 1 вес. частью водорода (судя по составу воды) эквивалент железа в первом случае 28, во втором 18,67, в третьем 9,33. Сколько же эквивалентов разного рода содержится в атоме железа? Ответ дают: изоморфизм, плотность паров, теплоемкость и аналогии, что здесь неуместно рассматривать и что приводит для железа, например, к тому, что за его атомный вес необходимо признать 56, т. е. два эквивалента первого рода, 3 — второго и 6 эквивалентов третьего рода. Когда открывается новый элемент — эквивалент узнается сравнительно легко, дело же определения веса атома, как очень трудное и требующее многих сведений, решается часто наугад по случайным наблюдаемым сходствам, а потому к эпохе появления периодической законности еще много элементов, эквиваленты которых были более или менее хорошо известны, имели очень сомнительные атомные веса. Сюда относились в 1869 г. не только столь редкие элементы как La , Di , Y и их спутники, но и Be , In , Sc , Th , V , Nb и U , для которых состав, свойства, реакции и формы соединений были, однако, хорошо

известны, но не давали категорических данных для определения числа эквивалентов, содержащихся в атоме. Периодическая законность оказалась здесь, очевидно, полезною и стала важным новым руководительным началом, потому что периодичности подлежат не эквиваленты, а веса атомов. Чтобы видеть, в чем здесь дело, остановимся на двух крайних примерах, а именно вкратце над ураном и несколько подробнее над бериллием, для которых (как для Се, Y, In, La и др.) вес атома установлен благодаря периодической законности. Уран дает две главные степени окисления: низшую — закись (ныне UO^2) и высшую — окись (ныне UO^3) *, в первой эквивалент (по водороду) = 60 **, во второй = 40. По закону кратных отношений и по сущности дела очевидно, что в атоме урана будет содержаться целое число эквивалентов, то есть $U = n \cdot 60 = m \cdot 40$. Очевидно, что $m = n \cdot 1\frac{1}{2}$, и что приняв $n = 2$, получим $m = 3$, т. е. m и n тогда будут, как и следует, целыми числами. При этом простейшем допущении вес атома урана = 120, формула закиси UO , окиси U^2O^3 . Так это все и принимали, вслед за Пелиго, до периодической законности. Но ныне, при периодической законности, признать этого нельзя, потому что тогда урану нет подходящего места между элементами, так как у Sb атомный вес немного более 120, а у Sn немного менее и, судя по месту в системе, элемент с атомным весом около 120 должен давать высший солеобразный окисел состава RO^2 или R^2O^5 , т. е. с высшим, чем у урана, содержанием кислорода или с меньшим эквивалентом. Из равенства $U = n \cdot 60 = m \cdot 40$ следует, что n должно быть четным числом, если m и n суть целые числа, и после невозможности признания $n = 2$, проще всего было принять $n = 4$, так как тогда закись будет UO^2 , окись UO^3 и $U = 240$, признать же $n = 6$ и $m = 9$ — невероятно, потому что тогда закись получит состав UO^3 , окись U^2O^9 (при $U = 360$), а этот последний состав для соле-

* Не считая перекиси, так как о значении перекисей для периодической законности говорится далее, а до сих пор шла речь исключительно о настоящих «солеобразных» степенях окисления, отвечающих «типу» воды, а не перекиси водорода.

** Или точнее 59,9.

образных окислов, R^2O^9 , совершенно невероятен и по периодической законности существовать не может. Признав же $n=4$, т. е. $U=240$ и придав поэтому высшей окиси состав UO^3 , тотчас находим для U место в системе, в VI группе, аналогично с хромом, дающим CrO^3 , молибденом, образующим MoO^3 , и вольфрамом, высший окисел которого WO^3 . Тогда уран становится в 12-й ряд вслед за торием из IV группы с атомным весом 232. Эта уверенность подтверждена затем Роско, Циммерманом и др. при помощи определений теплоемкости, плотности пара и аналогий раз[321]ного рода, которые здесь не место подробнее излагать. Ныне общепринят именно этот атомный вес $U=240$, установленный (мною в 1871 г.) по периодической законности. Быстро приняты были и другие, вызванные периодической законностью, перемены в весе атомов некоторых др. элементов, но долго и с разных сторон не признавался для бериллия (или глиция) требуемый периодической законностью вес атома $Be=9$ *, дающий ему при эквиваленте 4,5 место во 2 ряду и II группе, особенно по той причине, что у единственной солеобразной окиси бериллия есть много несомненных пунктов сходства с глиноземом, что и заставляло приписывать окиси Be состав глиноземный, т. е. Be^2O^3 , т. е. считать атом содержащим 3 эквивалента и равным $Be=13,5$. Масса работ была сделана для оправдания этого последнего веса атома бериллия, который тогда не находил вовсе места в периодической системе. Интерес к делу возрос именно из-за его связи с периодической законностью. Считалось всеми в эпоху начала 80-х годов, что если будет доказана формула Be^2O^3 и придется признать $Be=13,5$ — периодический закон надо будет оставить, как недостаточный (ибо законы природы, в отличие от грамматических правил, исключений не допускают и ими опровергаются), если же оправдается формула BeO и $Be=9$, надо будет признать общность периодического закона. Здесь следует, однако, указать на то, что Авдеев еще в 1819 г., ⁹ то есть задолго до периодической законности, исследуя окись бериллия, счел ее аналогом магнезии

* Точнее 9,08.

MgO и придал ей состав BeO, требуемый периодической законностью. Значит, были и ранее основания к этому допущению, так что все дело было очень спорным. Наиболее горячее участие в защите формулы Be^2O^3 долго (в начале 80-х годов) принимали uppsальские ученые Нильсон и Петерсон, но они же затем определили при высокой температуре плотность паров хлористого бериллия и тем оправдали формулу Авдеева и периодической законности, что и признали открыто и что представляет один из поучительных примеров разрешения научного недоразумения при твердом стремлении к достижению истины. Дело тут вот в чем. Если окись бериллия есть Be^2O^3 и вес атома $\text{Be}=13,5$, то хлористый бериллий должен представлять в парах (без разложения) частицу BeCl^3 или ее полимер, т. е. вес частицы тогда будет около 119,5 или 120 или в целое число раз более (например Be^2Cl^6 , как у аналогов нередко бывает), следовательно, по водороду плотность паров хлористого бериллия будет тогда $=60$ или $n60$ (так как плотность пара по водороду $=$ половине частичного веса, считая атом водорода за 1 или кислорода за 16). Если же окись бериллия имеет состав магнезиальный BeO и $\text{Be}=9$, то частица хлористого бериллия BeCl^2 будет весить около 79 или 80 и плотность пара будет около 40 (или $n40$). Опыт Нильсона и Петерсона оправдал это последнее число. Humpidge тогда же (1884) подтвердил его. Этим подтвердилось предположение Авдеева и вновь оправдалась периодическая законность. Но нельзя не указать здесь на то, что и после 80-х годов у очевидно неверной гипотезы об атомном весе бериллия и о сходстве состава его окиси с составом Al^2O^3 осталось некоторое число упорных приверженцев, следующих за оставленным, между которыми за последнее время особо выступил в Париже Вырубов,* который (в 1896 г.) не раз говорил противу всей периодической законности и, исследуя кремневольфрамовые соли, пришел к заключению, что бериллий совершенно аналогичен в них

* Lebeau хотел подтвердить $\text{Be}=13,5$ составом углеродистого бериллия (карбида), считая его аналогом C^3Al^4 , но L. Henry тотчас же показал, что при $\text{Be}=9$ состав карбида бериллия выражается более простым образом Be^2C , т. е. прямо отвечает CH^4 .

с трехэквивалентными ($Be=13,5$), а не двухэквивалентными ($Be=9$) металлами. Вследствие подобных сомнений, вновь высказанных А. Rosenheim und P. Woge в 1897 г. («Zeitschr. f. Anorganische Chemie», стр. 283) очень подробно вновь исследовали многие (молибденовые, сернистые, щавелевые и др.) двойные соли бериллия и применили бекмановский способ (по температуре кипения растворов) к определению частичного веса хлористого бериллия, причем пришли вновь к категорическому выводу, что «согласно с периодической законностью бериллий есть элемент двухэквивалентный». Для понимания периодического закона очень важно обратить внимание на то, что он не был признан сразу всеми, имел много противников и лишь постепенно выступал, как истинный, по мере накопления фактов и по мере оправдания следствий, из него вытекающих. Здесь виден пример того, с какими трудами добываются новые истины и как в науке обеспечивается их утверждение.

5. Дальнейшие исследования по периодической законности

Хотя все вышеуказанное и многое еще мною не приведенное ясно оправдывает периодическую законность и не позволяет сомневаться в том, что сравнительно недавно открытый закон этот уже имеет немаловажное значение для основных химических представлений, и хотя и не подлежит сомнению, что дальнейшая разработка периодической законности будет совершаться, тем не менее считаю не излишним указать на некоторые из общих и частных вопросов, тесно связанных с периодической законностью и требующих по его смыслу опытного разрешения. Между частными вопросами мне кажутся особо интересными вопросы об атомном весе Co, Ni, Te и J, с одной стороны, а с другой — о перекисях. Есть много оснований полагать, что между столь близкими элементами, как Co и Ni, первый из них ближе к железу, а второй к меди, т. е. по величине атомного веса ставить ряд по возрастающим весам: Fe, Co, Ni, Cu, как это и принято выше. А между тем большинство данных, существующих доныне, говорит за то, что атомный вес Co более, чем Ni, а потому жела-

тельно, чтобы новые, возможно точные определения решили этот предмет оконча[322]тельно при помощи опытов, сравнительных и параллельных, для Ni и Co. Если же окажется и при этом, что Co весит более Ni, т. е. что надо писать ряд: Fe, Ni, Co, Cu, то желательно дальнейшее исследование аналогий Co и Ni с Rh и Pd, с Ir и Pt, для чего особенно важны сложные двойные соли и соединения, подобные $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Что же касается атомных весов Te и J, то по всему смыслу периодической законности должно думать, что атомный вес иода более теллура, но так как определения Браунера, всегда защищавшего и подтверждавшего периодическую законность, дают $\text{Te} = 127,5$, а определения Стаса — $\text{J} = 126,85$, т. е. противное требованию периодической законности, то прежде чем вновь перерешать трудный вопрос о чистоте Te или искать в нем более тяжелых подмесей (как думает Браунер), мне кажется, следует вновь определить, после всевозможного очищения иода, величину его эквивалента, так как, несмотря на предосторожности, принятые столь сильным исследователем, каков был Стас, все же можно еще думать, что в его иоде могла оставаться подмесь хлора и брома, которые должны уменьшать вес атома иода. С своей стороны, я не придаю большого веса и настоятельности вопросу об атомных весах Co, Ni, Te и J по той причине, что здесь идет дело лишь о малых разностях и частностях, изучение которых представляет глубокие практические трудности, чему придет свое время в будущем. Притом, если и окажется, что Co тяжелее Ni, придется лишь усовершенствовать одну частность периодического закона, и его судьба не связана с этою переменою. Гораздо важнее отношение иода к теллуру, и здесь нужнее новые точные исследования, особенно же над атомным весом иода.

Сложнее и много поучительнее вопрос о перекисях в его связи с периодической законностью. При начале распространения понятий, сюда относящихся, число истинных * перекисей, обладающих

* Так наз., по номенклатуре Берцелиуса, перекиси марганца MnO^2 или свинца PbO^2 явно отличаются по всем свойствам от истинных перекисей, например NaO , H^2O^2 , BaO^2 и т. п.

характерными реакциями перекиси водорода и связанных с нею взаимными переходами, было сравнительно невелико, и все известные (например NaO , KO^2 , BaO^2 , AgO и т. п.) относились к настоящим металлам, кислот не дающим. Поэтому могло казаться, что общий тип окисления, по мере увеличения кислорода, будет такой: недоокиси, основные окиси, перекиси и кислотные ангидриды, т. е. что перекиси составляют переход от основных окислов к кислотным. Это предубеждение совершенно пропало в последнее время, когда стали известны надсерная кислота $\text{S}^2\text{H}^2\text{O}^8$, ей отвечающий ангидрид S^2O^7 и ей соответствующие многие иные кислоты (надазотная, надхромовая, надтитановая, надугольная и т. п.), все обладающие реакциями H^2O^2 , из нее часто происходящие и в нее нередко переходящие. Эти открытия наделали много переполоха в представлениях многих химиков, не видевших, следуя за понятиями Берцелиуса, глубокой разницы между так наз. перекисью марганца и типическою перекисью бария. При этом посыпались, даже со стороны просвещеннейших химиков, нарекания на периодическую законность. Говорили, например, так: периодическая законность требует для серы, как элемента из VI группы, высшего окисла состава SO^3 , а оказывается, что она дает сверх того S^2O^7 , как элементы VII группы, что нарушает стройность соответствий периодической законности. На это прежде всего следует заметить, что считать настоящие перекиси, подобные BaO^2 , или S^2O^7 , стоящими в том же отношении к элементам, в каком стоят «солеобразные» окислы, нет никакого основания, что при самом установлении периодической законности было видно и указано (1869—1871 гг.), потому, например, что и тогда была известна перекись натрия NaO , представляющая состав окислов элементов II группы, натрий же по всем своим отношениям, равно как и по составу своей «высшей солеобразной» окиси Na^2O , несомненно, есть металл I группы, как барий II группы, хотя дает перекись BaO^2 такого же состава, как у высших солеобразных окислов IV группы *. Мало того, периоди-

* Смешивание перекисей с солеобразными окислами произошло, без сомнения, отчасти из-за указанных выше представлений о возможности втискивания

ческая законность, выставив вышеприведенное естественное соотношение, давала возможность ждать и для всех элементов, как для Н, Na и Ba, своих перекисей, содержащих *более кислорода*, чем у высших, настоящих солеобразных окислов, кислотного ли или основного характера, но отвечающих по типу, по реакциям и по превращениям воде, тогда как настоящие перекиси отвечают типу, реакциям и превращениям (особенно же легкому выделению части кислорода) перекиси водорода. И эта сторона дела оправдалась, потому что вслед за надсерною кислотой исследования показали образование перекисных степеней окисления для множества разнообразных элементов. Упомянем, для примера о перекисях: углерода C^2O^5 , хрома Cr^2O^7 или CrO^4 (Wiede, 1897), олова SnO^3 (Спринг, 1889), титана TiO^3 (Пиччини, Веллер), молибдена, Mo^2O^7 , вольфрама W^2O^7 , урана UO^4 и др. Здесь и является вопрос о системе перекисных форм окисления и на основании общности периодической законности можно ждать, что и в перекисях по группам и рядам элементов откроется периодическая правильность, что, по мнению моему, представляет одну из весьма интересных тем для дальнейших опытных исследований. Таким образом «перекиси», в истинном смысле понимаемые (тогда MnO^2 и PbO^2 — уже не суть перекиси, а их представители суть: H^2O^2 , NaO и S^2O^7), не только не колеблют периодического закона, но его оправдывают, показывая, что истинные перекиси всегда содержат более кислорода, чем «высшие солеобразные окислы», как в H^2O^2 [323] более, чем в H^2O , и по реакциям отвечают H^2O^2 , если высшие солеобразные окислы отвечают H^2O .

Но не эти и многие другие частные вопросы особенно важны для определения дальнейшей роли периодического закона в химии, а многие общие, законом этим возбуждаемые. Среди них, я думаю, важнее всех нахождение точного соответствия между числами,

кислорода в каждую частицу, содержащую хотя два атома, причем между присоединением атома кислорода к HCl , или к H^2O , или к H^2 , или к O^2 — не делается в сущности никакого различия, хотя результат и очень различен с качественной (например термической, реакционной и т. п.) стороны, будучи одинаковым с арифметически-количественной стороны.

выражающими атомные веса элементов, местом их в системе и специальными (индивидуальными) свойствами элементов, так как при всем параллелизме свойств элементов в величине их атомных весов нет однообразия в отношениях ни арифметических, ни геометрических. Так, например, взяв лишь $O=16$; $C=12,01$; $F=19,06$; $S=32,07$; $Si=28,40$; $Cl=35,45$, получаем арифметические разности: $Si-C=16,39$; $S-O=16,07$ и $Cl-F=16,39$ не тождественные, причем нельзя думать, что $S=32,39$, как можно бы полагать, если бы допустить равенство разностей. Точно также разности между членами больших периодов, например $Rb-K$, $Mo-Cr$, $Ru-Fe$, $Sb-As$, $I-Br$ и т. п., то близки между собою, то представляют небольшие, но несомненные отклонения в разные стороны. В геометрических отношениях как аналогов разных периодов, так и членов рядов представляются подобного же рода не обобщенные неравенства, причину которых, мне кажется, можно будет со временем (когда более точно будет известно большее, чем ныне, число атомных весов и будет известна возможная погрешность в их определении) сопоставить, а затем закономерно связать, с индивидуальными особенностями элементов. Уже многие исследователи, особенно же Ридберг, Базаров, Гаугтон, Чичерин, Флавицкий, Милльс и др., старались с разных сторон подойти к точному выражению периодической законности, но до сих пор предмет этот не поддавался точным и общим выводам, хотя обещает очень много не только для увеличения степени точности сведений об атомных весах, но и для постижения как причины периодической законности, так и самой природы элементов. При этом считаю необходимым обратить внимание на то, часто из виду упускаемое, обстоятельство, что выражением периодического закона не могут служить обычные «сплошные» функции, например от синусов, потому что элементы более всего характеризуются «рывками», как видно, например, из того, что между $K=39$ и $Ca=40$ нельзя мыслить — без нарушения законов Дальтона (целых кратных отношений в числе атомов, например KCl и $CaCl^2$) — беспрерывного числа промежутков, как нет между 1 и 2 ни одного промежуточного целого числа. Поэтому мне кажется, что для периоди-

ческого закона можно искать или геометрического выражения в точках пересечения двух «сплошных» кривых или аналитического выражения в «теории чисел». Попытки же выразить его «сплошными» кривыми, что делалось доныне, едва ли обещают успех, так как природе элементов, очевидно, мало соответствуют. Отсутствие до сих пор строго аналитического выражения для периодического закона, по моему мнению, определяется тем, что он относится к области еще очень новой для математической обработки. Что же касается до отсутствия какого-либо объяснения сущности рассматриваемого закона, то причину тому должно искать прежде всего в отсутствии точного для него выражения. Он рисуется ныне в виде новой, отчасти только раскрытой, глубокой тайны природы, в которой нам дана возможность постигать законы, но очень мало возможности постигать истинную причину этих законов. Так, закон тяготения известен уже два столетия, но все попытки его объяснения — доныне мало удачны. Эти тайны природы составляют высший интерес точных наук, кладут на них особый отпечаток и делают изучение естествознания — в отличие от классического приема знаний — залогом умения сочетать и подчинять реально-понятное с идеально-вечным и общим, а потому и кажущимся непонятным. Словом, широкая приложимость периодического закона, при отсутствии понимания его причины — есть один из указателей того, что он очень нов и глубоко проникает в природу химических явлений, и я, как русский, горжусь тем, что участвовал в его установлении.

Д. Менделеев.

(Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона, т. XXIII, полутом 45, СПб., 1898, стр. 311—323)

СХОДСТВО ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Глава 15 из восьмого издания «Основ химии»

(июль 1905 г.)

[246] Из предшествующих глав видно, что сходство элементов может быть разносторонним и более или менее полным. Так, Li или Ba, по некоторым качествам сходны с Na или K, в других с Mg или Ca. Очевидно поэтому, что для верного суждения необходимы признаки не только качественные, но и количественные, т. е. измеримые. Когда некоторое свойство подлежит измерению — оно перестает носить характер произвольной субъективности и придает сравнению объективность. К числу таких измеримых свойств элементов и их соответственных соединений принадлежат: а) изоморфизм, или сходство кристаллических форм и связанная с ним способность образовывать изоморфные смеси; б) отношение объемов сходственных соединений элементов; в) состав солеобразных их соединений и г) отношение в весе атомов элементов. Мы кратко рассмотрим в этой главе эти четыре стороны дела, ^овесьма важные для естественной, а потому и плодотворной систематики элементов, облегчающей не только первое знакомство с ними и с их соединениями, но и подробное их изучение.

{1. Изоморфизм}

Исторически первым, важным и доказательным методом для открытия сходства соединений двух различных элементов служил *изоморфизм*, понятие о котором ввел в химию берлинский профессор *Митчерлих* (в 1820 году), установивший, что соответственные соли мышьяковой H^3AsO^4 и фосфорной H^3PO^4 кислот кристаллизуются с одинаковым количеством воды, обладают чрезвычайно близкими (по наклонению плоскостей и осей) кристаллическими формами и могут из растворов кристаллизоваться вместе, в одних кристаллах, заключающих смесь этих соединений. Изоморфными веществами называются такие, которые, при одинаковом числе атомов в частицах, представляют [247] сходство в химических реакциях, близость в свойствах, одинаковую или чрезвычайно близкую кристаллическую форму; в них входят часто некоторые общие элементы, из чего заключают, что и остальные (различные элементы, например в предшествующем примере As и P) представляют сходство. А так как кристаллические формы подлежат точному измерению, то внешняя форма оказывается столь же пригодною для суждения о внутренних силах, действующих между атомами, как и сравнение реакций, плотностей пара и т. п. отношений. Мы видели примеры этого уже в предыдущем (например в сходстве формы сернокислых солей K, Rb и Cs, гл. 13, стр. 216). Припомним также, что соединения щелочных металлов с галоидами, RX , в кристаллическом виде, все принадлежат к правильной системе, являются октаэдрами или кубами. Таковы, например, NaCl , KCl , KJ , RbCl и пр. Азотнокислые соли рубидия и цезия являются в таких же безводных кристаллах, в каких является и азотнокалиевая соль. Углекислые соли щелочно-земельных металлов представляют изоморфизм с углекислой известковой солью, т. е. являются или в формах, сходных с известковым шпатом, или в кристаллах ромбической системы, сходственных с арагонитом [399]. Мало этого: NaNO^3 кристаллизуется ромбоэдрами, близкими к ромбоэдрам CaCO^3 , а KNO^3 является в форме арагонита CaCO^3 , и число атомов в обоих родах солей сходно: они заключают

по одному атому металла (K, Na, Ca), по одному атому металлоида (C, N) и по три атома кислорода. Сходство форм здесь, очевидно, совпадает со сходством атомного состава. Но здесь нет близости свойств, как видно из описания поименованных солей. Очевидно, что CaCO_3 ближе к MgCO_3 , чем к NaNO_3 , хотя формы их и одинаково близки между собою. Не одна близость форм (гомеоморфизм) характеризует изоморфные тела, вполне близкие между собою, но также — и способность вступать в сходные реакции, чего нет для RNO_3 и RCO_3 . Важнейшим и наиболее прямым способом суждения о полном изоморфизме, т. е. о положительном сходстве двух соединений, служит способность сходных соединений выделяться из растворов в однородных кристаллах, содержащих самые разнообразные отношения между количествами вошедших в кристаллы сходных тел. Эти количества, по-видимому, не находятся в зависимости от частичных или атомных весов, и если управляются какими-либо законами, то сходными с теми, какие относятся до неопределенных химических соединений [400]. Это будет ясно из примеров. Хлористый калий и азотно- или сернокалиевая соль не изоморфны между собою, составлены в атомном отношении различным образом. Если эти соли смешать в растворе и такой раствор выпаривать, то выделятся отдельные кристаллы каждой из этих солей, в той кристаллической форме, какая свойственна каждой из них. В кристаллах не будет содержаться смеси двух солей. Но если кристаллизовать смесь растворов двух изоморфных солей, то при известном [248] между ними отношении будут получаться кристаллы, содержащие в себе одновременно оба эти вещества. Однако и этого нельзя принимать абсолютно. Так, если взять смесь KCl с NaCl , то раствор, насыщенный при высокой температуре, при испарении воды будет выделять только хлористый натрий, а при охлаждении насыщенного раствора — только хлористый калий. В первом будет очень мало хлористого калия, а в последнем будет очень мало хлористого натрия. Но если взять, например, смесь растворов серно-магнезиальной и серно-цинковой солей, то при испарении растворов их нельзя отделить друг от друга, несмотря на довольно значительную разность в рас-

творимости этих солей. Так и в природе встречается углемагнезиальная соль, изоморфная с углеизвестковой солью, вместе, т. е. в одном кристалле с этою последнею. Угол ромбоэдра таких известково-магнезиальных шпатов представляет величину, промежуточную между углами, принадлежащими каждому шпату в отдельности [CaCO_3 угол ромбоэдра $105^\circ 8'$, MgCO_3 $107^\circ 30'$, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ $106^\circ 10'$]. Некоторые из таких *изоморфных смесей* известкового и магнезиального шпатов являются в хороших кристаллах и в последнем случае нередко между количествами составных начал существует простое пайное отношение строго определенных химических соединений, например, CaCO_3 MgCO_3 , в других же случаях, особенно при отсутствии ясной кристаллизации (в доломитах), такого простого пайного отношения не замечается, как и во многих искусственных изоморфных смесях. Микроскопические (равно как и кристаллооптические) исследования, сделанные проф. Иностранцевым и др., показывают, что во многих подобных случаях в действительности существует механическое, хотя и микроскопически-мелкое сопоставление в одно целое разнородных кристаллов CaCO_3 (двойниковая полосатость) и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Представляя сопоставляемые части (на основании исследований Маллара, Вырубова и др.) молекулярно малыми, — получим понятие об изоморфной смеси. Состав изоморфных смесей выражают формулами общего вида, например, для шпатов: RCO_3 , где $\text{R} = \text{Mg}$, Ca или Fe , Mn . . . Это значит, что Ca заменяется частью Mg или другого металла. Обычным примером выделения из растворов изоморфных смесей служат квасцы, т. е. хорошо кристаллизующиеся с водою двойные сернокислые соли глинозема (или изоморфных ему окислов) и щелочей. Если серноглиноземную соль смешаем с сернокалиевою солью, то выделятся квасцы, имеющие состав $\text{KAlS}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При употреблении серноаммиачной соли, а также и сернорубидиевой (и серноталиевой) соли, получаются квасцы, имеющие состав $\text{RAlS}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Все они не только кристаллизуются в формах правильной системы, но и содержат одинаковое атомное количество кристаллизационной воды ($12 \text{H}_2\text{O}$). Сверх того, если смешать растворы поташных и аммиачных ($\text{NH}_4\text{AlS}_2\text{O}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) квасцов, то

в выделяющихся кристаллах будут разнообразные отношения между количествами взятых щелочей и не получится отдельных кристаллов квасцов того или другого рода: в каждом отдельном кристалле будут содержаться и калий, и аммоний. Мало этого: если взять кристалл поташных квасцов и погрузить его в раствор, способный выделять аммиачные квасцы, то кристалл поташных квасцов будет продолжать расти и увеличиваться в таком растворе, т. е. на плоскостях, ограничивающих кристалл поташных квасцов, будут отлагаться слои аммиачных или каких-либо других квасцов. Это последнее можно отлично видеть, если бесцветный кристалл обыкновенных квасцов погрузить в насыщенный раствор фиолетового цвета хромовых квасцов $\text{KCrS}^2\text{O}^8\text{12H}^2\text{O}$, которые и отлагаются цветным слоем на бесцветном кристалле глиноземных квасцов, как наблюдали еще раньше Митчерлиха. Поверх слоя хромовых квасцов из раствора глиноземных квасцов можно осадить опять слой этих последних и так одни квасцы можно наращивать на других. Если осаждение будет одновременное — смешение может получиться мелкое, невидимое, но природа его по предшествующим опытам понятна: кристаллизационная притягательная сила изоморфов до того близка, что притяжение изоморфа влечет к кристаллическому сложению точно так же, как притяжение однородных кристаллизованных частиц. Из этого ясно, что можно *вызывать кристаллизацию* [401] одного изоморфа другим. Такое явление, с одной стороны, объясняет скопление в одном кристалле различных изоморфов, а с другой стороны, служит указателем близости как частичного состава изоморфов, так и тех сил, которые свойственны элементам, отличающим изоморфы. Так, например, серножелезистая соль, или железный (зеленый) купорос кристаллизуется в одноклиномерной системе и содержит 7 частиц воды: $\text{FeSO}^4\text{7H}^2\text{O}$, медный же купорос с 5 ч. воды в триклиномерной системе $\text{CuSO}^4\text{5H}^2\text{O}$, а между тем легко доказать, что обе соли вполне изоморфны, то есть могут являться в тождественных формах и с одинаковым частичным содержанием воды. Мариньяк, испаря смесь растворов серной кислоты и FeSO^4 под колоколом насоса, получил

сначала кристаллы семиводной соли, а потом пятиводной; $\text{FeSO}^45\text{H}^2\text{O}$ вполне сходна с кристаллами медного купороса. А Лекок де Боабодран, погружая кристаллы $\text{FeSO}^47\text{H}^2\text{O}$ в пересыщенный раствор медного купороса, заставил эту соль отлагаться в форме железного купороса кристаллами одноклиномерной системы $\text{CuSO}^47\text{H}^2\text{O}$.

Отсюда видно, что изоморфизм, то есть сходство форм и способность вызывать кристаллизацию, может служить средством для открытия аналогий в частичном составе. Для объяснения возьмем пример. Если к сернокалиевой соли прибавить, вместо серноглиноземной соли, серномагнезиальную соль, то при испарении и охлаждении раствора выделится двойная соль $\text{K}^2\text{MgS}^2\text{O}^86\text{H}^2\text{O}$ (гл. 14), но в ней отношение составных частей (в квасцах на один атом калия 2SO^4 , здесь на два) и количество кристаллизационной воды (там 12, здесь 6 паев на 2SO^4) — совсем другие, чем для квасцов, и такая двойная соль с квасцами вовсе не изоморфна и неспособна с ними образовать изоморфной кристаллической смеси; одна соль не вызывает кристаллизации другой. Из этого должно заключить, что глинозем и магнезия, или Al и Mg, хотя и сходны между собою, однако не изоморфны, и хотя они дают отчасти подобные двойные соли, но эти последние не сходственны между собою. Это несходство видно в химических формулах, так как число атомов в глиноземе, или окиси алюминия, Al^2O^3 представляется иным, чем в магнезии MgO : Al — трехатомен, Mg — двуатомен. Таким образом, получив из данного металла двойную соль, по составу и форме этой соли можно судить об аналогии данного металла с алюминием или магнием, или об отсутствии такой аналогии. Так, например, цинк не образует квасцов, а образует с сернокалиевою солью двойную соль, составленную совершенно подобно тому, как составлена соответственная магнезиальная соль. Подобным способом можно часто отличить двуатомные металлы, сходные с магнием или кальцием, от трехатомных, подобных алюминию. При этом теплоемкость и плотность паров служат руководящими началами. Есть и косвенные доказательства. Так, железо дает соединения закиси FeX^2 , изоморфные с соединениями магния, и соединения окиси FeX^3 , изоморфные с глинозем-

ными, а относительный состав обоих здесь прямо определяется анализом, потому что в FeCl^2 содержится на данное количество железа лишь $\frac{2}{3}$ того количества хлора, которое находится в FeCl^3 , по составу же соответственных кислородных соединений, т. е. закиси железа FeO и окиси Fe^2O^3 , ясно видна аналогия закиси с MgO , а окиси железа с Al^2O^3 .

Таким образом в сложении однородных частиц в кристаллические формы должно видеть одно из множества средств для суждения о внутреннем мире частиц и атомов. Этим способом химия уже не раз пользовалась для открытия сходства эле[250]ментов и их соединений. А так как кристаллы измеримы и способность давать кристаллические смеси подлежит опыту, то описываемый признак относится к числу объективных, т. е. таких, где произволу мало места.

{2. Формы соединения. Солеобразные окислы}

Правильность и простота, выражаемые точными законами кристаллических образований, повторяются при сложении атомов в частицы. Как там, так и здесь оказывается немного форм, различных по существу, и все наблюдаемое разнообразие сводится на немногие видоизменения основных типов. Там частицы слагаются в кристаллические формы, здесь атомы в частичные формы или в *формы соединений*. Там и здесь из основной кристаллической или частичной формы происходят видоизменения, сочетания, комбинации. Если знаем, что калий дает соединения основной формы KX , где X есть одноэквивалентный элемент (соединяющийся с одним атомом водорода и, по закону замещения, его способный заступать), то знаем состав его соединений: K^2O , KHO , KCl , NH^2K , KNO^3 , K^2SO^4 , KHSO^4 , $\text{K}^2\text{Mg}(\text{SO}^4)^2\text{6H}^2\text{O}$ и т. п. Не все возможные кристаллические производные формы являются в действительности. Так не всякие и атомные комбинации являются в действительности для каждого элемента. Для калия неизвестны: KCH^3 , K^3P , K^2Pt и тому подобные соединения, существующие для водорода или хлора.

Большинство существующих основных форм для сложения атомов в частицы нам уже известно. Означая чрез X элемент одноэквивалентный, а чрез R элемент, с ним соединенный, можно заметить восемь атомных форм:



Возьмем за X хлор или водород. Тогда для первой формы будут служить примерами $H^2, Cl^2, HCl, KCl, NaCl$ и т. п. Для формы RX^2 примерами могут быть соединения кислорода или кальция: $OH^2, OCl^2, OHCl, CaO, Ca(OH)^2, CaCl^2$ и т. д. Для третьей формы RX^3 , кроме представителя NH^3 , известны многие соответственные соединения $N^2O^3, NO(OH), NO(OK), PCl^3, P^2O^3, PH^3, SbH^3, Sb^2O^3, B^2O^3, BCl^3, Al^2O^3$ и т. д. Форма RX^4 известна и между водородными соединениями. Болотный газ CH^4 и отвечающие ему предельные углеводороды C^nH^{2n+2} суть лучшие тому представители. Сюда же $CH^3Cl, CCl^4, SiCl^4, SnCl^4, SnO^2, CO^2, SiO^2$ и целый ряд других. Форма RX^5 также уже знакома нам, но между ее представителями нет чистых водородистых соединений. Нашатырь NH^4Cl и соответственные ему $NH^4(OH), NO^2(OH), ClO^2(OK)$, также $PCl^5, POCl^3$ и т. п. суть представители этой формы. В высших также нет водородных соединений, но в форме RX^6 есть еще хлористое соединение WCl^6 и фтористое SF^6 . Зато кислородных много и между ними SO^3 наиболее известный представитель. Сюда же $SO^2(OH)^2, SO^2Cl^2, SO^2(OH)Cl, CrO^3$ и т. п. все кислотного характера. Вообще в высших формах только и есть кислородные и кислотные представители. Форму RX^7 мы знаем в хлорной кислоте $ClO^3(OH)$, сюда же относится марганцовокалиевая соль $MnO^3(OK)$. Форма RX^8 — в отдельном состоянии — встречается очень редко, осмевый ангидрид OsO^4 есть известнейший ее представитель [402].

Четыре низшие формы RX, RX^2, RX^3 и RX^4 встречаются как для соединений элементов R с хлором и кислородом, так и для их соединений с водородом, а четыре высших формы являются только для

таких кислотных соединений, которые образованы хлором, кислородом и т. п. кислотными элементами. Из кислородных соединений во всех отношениях преимущественного интереса заслуживают *солеобразные окислы*, способные давать соли или в качестве оснований, или в виде кислотных окислов. Некоторые элементы, например, кальций и магний, дают только один солеобразный окисел, например, MgO , соответствующий MgX^2 . Но большинство элементов является в нескольких таких формах. Так, медь дает CuX и CuX^2 , или Cu^2O и CuO . Если элемент R дает высшую форму RX^n , то часто, как бы вследствие симметрии, существуют низшие формы RX^{n-2} , RX^{n-4} и вообще такие, которые отличаются от предельной формы RX^n на [251] четное число X. Так, для серы известны формы SX^2 , SX^4 , SX^6 , например, SH^2 , SO^2 , SO^3 . Последняя форма высшая: SX^6 . Форм SX^5 , SX^3 вовсе нет. Но иногда являются и четные, и нечетные формы для одного и того же элемента. Так, для меди и ртути известны формы RX и RX^2 .

Между *солеобразными* окислами до сих пор известны лишь ниже исчисленные *восемь форм*. Ими определяются возможные формы соединений элементов, если принять во внимание то обстоятельство, что элемент, дающий некоторую форму соединений, может образовывать и низшие формы. По этой причине редкая *форма недоокисей* или *квадрантных окисей* R^4O (например Ag^4O , Ag^2Cl) не характерна, ей отвечает всегда одна из высших степеней окисления, и соединения этой формы отличаются большею химическою непрочностью, распадаясь на простое тело и высшую форму (например: $\text{Ag}^4\text{O} = 2\text{Ag} + \text{Ag}^2\text{O}$). Многие элементы, кроме того, образуют переходные, по составу промежуточные окислы, способные, как N^2O^4 , распадаться на низшую и высшую форму. Так, железо даст магнитную окись (окалину) Fe^3O^4 , которая во всех отношениях (по реакциям) есть соединение закиси FeO с окисью Fe^2O^3 . Самостоятельные более или менее прочные солеобразные соединения отвечают следующим восьми формам:

- R^2O , соли RX , гидраты RON . Чаще всего основания, как K^2O , Na^2O , Hg^2O , Ag^2O , Cu^2O , и если есть кислотные окислы этой формы, то они очень редки, образованы лишь резкими кислотными элементами и все же лишь со слабыми кислотными свойствами, например, Cl^2O и N^2O .
- R^2O^2 , или RO , соли RX^2 , гидраты $R(OH)^2$, простейшие основные соли: R^2OX^2 , $R(OH)X$ (например, хлорокись Zn^2OCl^2),[©] также почти исключительно основная форма, но основные свойства окислов этой формы обыкновенно слабее, чем для предшествующей формы. Например, CaO , MgO , BaO , PbO , FeO , MnO и т. д.
- R^2O^3 , соли RX^3 , гидраты $R(OH)^3$, $RO(OH)$, простейшие основные соли: ROX , $R(OH)X^2$. Основания мало энергические, как, например, Al^2O^3 , Fe^2O^3 , Tl^2O^3 , Sb^2O^3 ; кислотные свойства также развиты слабо, например, в B^2O^3 , но для металлоидов уже ясные свойства кислот, например, P^2O^3 , $P(OH)^3$.
- R^2O^4 , или RO^2 , соли RX^4 или ROX^2 , гидраты $R(OH)^4$, $RO(OH)^2$. Редко (слабые) основания, как ZrO^2 , PtO^2 , чаще кислотные окислы, но кислотные свойства вообще еще слабы, как у CO^2 , SO^2 , SnO^2 . В этой, предшествующей и следующей формах являются многие промежуточные окислы.
- R^2O^5 , соли и гидраты преимущественно вида: ROX^3 , RO^2X , $RO(НО)^3$, $RO^2(OH)$, редко RX^5 . Основной характер слаб, кислотный преобладает, как это видно в N^2O^5 , P^2O^5 , Cl^2O^5 , в отвечающих им гидратах, например, $NO^2(OH)$ и $PO(OH)^3$, и в солях, например, $NO^2(KO)$, $PO(OH)(NaO)^2$ и т. п.
- R^2O^6 , или RO^3 . Соли и гидраты чаще вида RO^2X^2 , $RO^2(OH)^2$. Окислы кислотного характера, как SO^3 , CrO^3 , MnO^3 . Основные свойства редки и слабо развиты, как в UO^3 .
- R^2O^7 , соли и кислоты вида RO^3X , $RO^3(OH)$. Кислотные окислы, например, Cl^2O^7 , Mn^2O^7 . Основные свойства столь же мало развиты, как в окислах R^2O кислотные.
- R^2O^8 , или RO^4 . Форма очень редкая и известная лишь по OsO^4 и RuO^4 .

В первых 7-ми формах является большинство обычных элементов и, если данный элемент дает окислы определенной высшей формы, он может образовать и все низшие, например, азот дает N^2O , NO , N^2O^3 , NO^2 и N^2O^5 .

Кислотные свойства окислов определяют, очевидно, во-первых, признак элемента, дающего окисел, а во-вторых, содержание большого количества кислорода.

В том обстоятельстве, что *кислотные гидраты* (например $HClO^4$, H^2SO^4 , H^3PO^4) с одним атомом элемента во всех высших формах *содержат не более четырех атомов кисло[252]рода*, как и высший соляной окисел формы RO^4 , видно, что образованием солеобразных окислов управляет некоторое общее начало, которое всего проще искать в коренных свойствах кислорода и соединений простейших вообще. Гидрат окисла RO^2 высшей формы, очевидно, будет $RH^4O^4 = R(OH)^4$. Таковы, например, гидрат кремнезема и соли (моносиликаты), ему отвечающие $Si(MO)^4$. Окисел R^2O^5 отвечает гидрату $R^2O^5 + 3H^2O = 2RH^3O^4 = 2RO(OH)^3$. Такова ортофосфорная кислота RH^3O^4 . Гидрат окисла RO^3 есть $RO^3H^2O = RH^2O^4 = RO^2(OH)^2$, например, серная кислота. Гидрат, отвечающий R^2O^7 , есть, очевидно, $RHO^4 = RO^3(OH)$, например, хлорная кислота $ClHO^4$. При этом, кроме содержания O^4 , должно заметить еще то, что *количество водорода в гидрате равно содержанию водорода в водородистом соединении*. Так, кремний дает SiH^4 и SiH^4O^4 , фосфор PH^3 и PH^3O^4 , сера SH^2 и SH^2O^4 , хлор ClH и $ClHO^4$. Этим связывается в стройную, общую, арифметически простую систему то, что *элементы способны соединяться с тем большим количеством кислорода, чем менее могут удерживать водорода*, и в этом должно искать ключ к пониманию всех дальнейших выводов, а потому формулируем эту законность в общем виде. Элемент R дает водородное соединение RH^n , гидрат его высшего окисла будет RH^nO^4 , а потому высший окисел содержит $2RH^nO^4 - nH^2O = R^2O^{8-n}$. Например, хлор дает ClH , $n=1$, гидрат $ClHO^4$ и высший окисел Cl^2O^7 . Так, углерод дает CH^4 и CO^2 . Так, SiO^2 и SiH^4 суть высшие соединения кремния с водородом и кислородом, как CO^2 и CH^4 . Здесь количества кислорода и водорода эквива-

лентны. Азот соединяется с бóльшим количеством кислорода, образуя N^2O^5 , но зато с меньшим количеством водорода в NH^3 . Сумма эквивалентов водорода и кислорода, находящихся в соединении с атомом элемента, здесь, в высших формах, равна, как всегда, восьми. Так и в других элементах, соединяющихся с кислородом и водородом. Так, сера дает SO^3 , следовательно, на атом серы приходится шесть эквивалентов кислорода, а в SH^2 — два эквивалента водорода. Сумма опять равна восьми. Таково же отношение Cl^2O^7 и ClH . Это показывает, что способность элементов к соединению со столь разнородными элементами, как кислород и водород, подчиняется одной общей законности, которая и формулируется в системе элементов, далее излагаемой.

Как для водорода, кроме воды H^2O , представляющей образец солеобразных окислов и единственное солеобразное соединение водорода, известна еще перекись водорода H^2O^2 , отличающаяся рядом своеобразных реакций, выделяющих ее из числа настоящих солеобразных окислов, так и для большинства других элементов — кроме отвечающих им солеобразных окислов, часто (если не всегда) существуют свои *перекиси*, содержащие более кислорода, чем высшие солеобразные окислы, не только способные к своеобразным реакциям, подобным тем, какие свойственны перекиси водорода, но и дающие во многих условиях перекись водорода и часто получаемые или при помощи H^2O^2 , или в условиях, подобных тем, при которых происходит H^2O^2 [403]. При некотором знакомстве с основаниями, кислотами и солями и с перекисью водорода — не может быть сомнения в отнесении данного окисла или его гидрата к числу солеобразных окислов, или перекисей, даже в том случае, когда перекиси отвечают свои соли. Такова, например, надсерная кислота $H^2S^2O^8$, обладающая явным свойством перекисей, как видно будет при ее описании (гл. 20).^o То, что говорено выше об окислах и что будет сказано далее по их поводу, — относится исключительно к солеобразным окислам, тем более, что перекиси (в числе их и над-кислоты) изучены гораздо менее, чем солеобразные окислы, и в способности элементов образовывать свои перекиси несомненно видна та же их

NH_4Cl с заменю азота сурьмою, а водорода углеводородным остатком. Наиболее между собою химически-сходственные элементы характеризуются тем, что дают предельные соединения одинаковых форм RX^n . Сходные между собою галоиды дают и низшие, и высшие формы соединений одни и те же [404]. Таковы же и щелочные металлы, также щелочно-земельные. И мы видели, что это сходство простирается на состав и свойства углеродистых, азотистых и водородистых соединений этих металлов, более же всего оно видно в солях.

{3. Периодический закон}

Давно известно много таких групп между собою сходных элементов. Так, есть аналоги кислорода, азота и углерода, и в дальнейшем изложении мы встретим многие такие группы. Но знакомство с ними невольно наводит на вопросы: где же причина сходства? и каково отношение групп друг к другу? Без ответа на эти вопросы легко при образовании групп впасть в заблуждение, потому что понятия о степени сходства нередко будут относительны и резкости или точности не представляют. Так, литий сходен в одном отношении с калием, в других с магнием, бериллий сходствует с алюминием и с магнием. В таллии, как увидим впоследствии и как заметили при его открытии, есть много сходства со свинцом и ртутью, но есть часть свойств, принадлежащих литию и калию. Конечно, там, где нельзя измерять, поневоле должно ограничиться сближением или сопоставлением, основанным на произвольно избранных признаках, часто лишенных точности. Но у элементов есть точно измеримое и никакому сомнению не подлежащее то свойство, которое выражено в их *атомном весе*. Величина его показывает относительную массу атома или, если избежать понятия об атоме, величина его показывает отношение между массами, составляющими химические самостоятельные индивидуумы или элементы. А по смыслу всех точных сведений о явлениях при[254]роды, масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства, потому что все они определяются подобными же усло-

группировка и такая же степень сходства, как для настоящих солеобразных окислов.

[253] Из указанного выше отношения между способностью элементов соединяться с кислородом и водородом не только видна уже правильность и простота, которые управляют образованием и свойствами солеобразных окислов и всяких соединений элементов, но и новое точное средство для познания сходства элементов. Сходственные элементы дают сходственные формы соединений, как высших, так и низших. Если CO^2 и SO^2 суть два газа, очень сходные как по физическим, так и по химическим свойствам, то причину этого не следует еще искать в сходстве серы с углеродом; она лежит в том тождестве формы соединения RX^4 , в котором являются оба окисла, и в том влиянии большой массы кислорода, которое он всегда оказывает на свойства своих соединений. Действительно, между углеродом и серою сходства мало, как видно не только из того, что CO^2 есть **высшая форма** окисления, а SO^2 имеет способность окисляться далее в высший свой окисел SO^3 , но также из всех других соединений, например, SH^2 и CH^4 — вовсе не сходных ни по форме, ни по химическим свойствам. Это несходство С и S ясно выражено особенно в том, что высшие солеобразные степени окисления их различны по составу: CO^2 для углерода и SO^3 для серы. В гл. 8-ой было развито понятие о пределе соединений углерода. Так и каждому элементу в его соединениях свойственно достигать определенного, высшего *предела* RX^n , что особенно развито в середине XIX столетия Франкландом, при изучении *металлоорганических* соединений, т. е. таких, в которых X суть, вполне или отчасти, остатки углеводородов, например, $\text{X}=\text{CH}^3$ или C^2H^5 и т. п. (стр. 232). Так, например, сурьма Sb (гл. 19) дает с хлором соединения SbCl^3 и SbCl^5 и соответственно этому с кислородом Sb^2O^3 и Sb^2O^5 , а при действии CH^3J , $\text{C}^6\text{H}^5\text{J}$ или вообще EJ (где E есть углеводородный остаток) на сурьму и на сплав ее с натрием получены SbE^3 (например $\text{Sb}(\text{CH}^3)^3$, кипящий около 81°), которые, соответствуя низшей форме соединений SbX^3 , способны присоединять EJ или Cl^2 или O и чрез это образовывать соединения предельного типа SbX^5 , например, SbE^4Cl , отвечающее

виями или такими же силами, какие действуют, определяя вес тела; он же прямо пропорционален массе вещества. Поэтому, ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами, с другой.

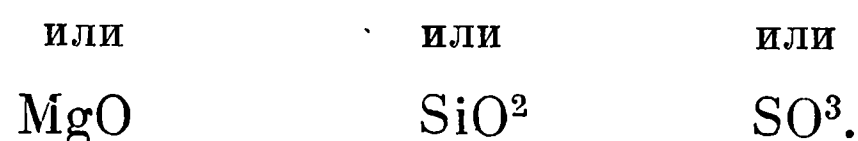
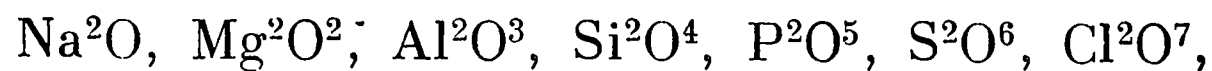
Такова основная мысль, заставляющая *расположить все элементы по величине их атомного веса*. А при этом тотчас замечается повторение свойств в периодах элементов, близких по величине атомного веса.[⊙] Примеры этому мы уже знаем:

$$\begin{array}{llll} \text{F} = 19; & \text{Cl} = 35,5; & \text{Br} = 80; & \text{I} = 127. \\ \text{Na} = 23; & \text{K} = 39; & \text{Rb} = 85; & \text{Cs} = 133. \\ \text{Mg} = 24; & \text{Ca} = 40; & \text{Sr} = 87; & \text{Ba} = 137. \end{array}$$

В этих трех группах видна сущность дела.[⊙] Галоиды обладают меньшими атомными весами, чем щелочные металлы, а эти последние меньшими, чем щелочно-земельные. Логически развивая и обобщая это замечание, легко прийти к заключению, что *если все элементы расположить в порядке по величине их атомного веса*, то получится *периодическое повторение свойств*. Это выражается *законом периодичности: свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов, находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов* [405]. В соответствие этому закону и составлена та *периодическая система элементов*, которая помещена в самом начале этого сочинения, вместе с величинами атомных весов, свойственных элементам, и притом в таком порядке, что атомные веса последовательно возрастают от 1 для водорода H, до 239 для урана. При таком расположении элементов тотчас становится ясным, что, идя от щелочных металлов: Li, Na, K, Rb и Cs по мере возрастания атомного веса, сперва правильно возрастает способность элементов соединяться с кислородом, например, в ряде:

Na Mg Al Si P S Cl

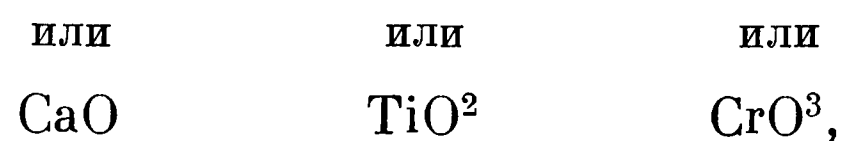
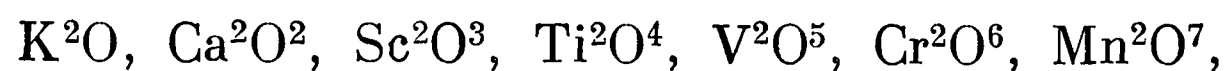
атомный вес постепенно растет от 23 до 35,5, а высшие соляные окислы их суть:



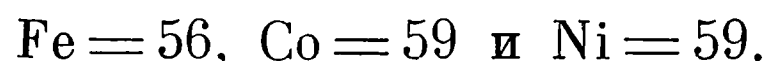
Когда же достигается элемент VII группы, дающий R^2O^7 , тогда либо начинается, после элемента из группы аргона (глава 5) новый такой же ряд, например, после Cl и аргона ряд:

K Ca Sc Ti V Cr Mn,

дающий опять те же формы окиси:



либо идут элементы VIII группы, а именно в указанном случае после Mn=55:



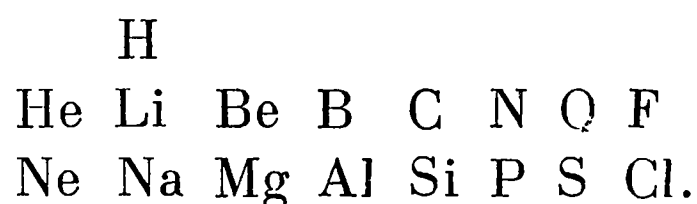
Самое основное явление, при этом замечаемое, сводится к тому, что по мере возрастания атомного веса, во 1) периодически повторяется ряд элементов *малого периода* из семи групп, дающих от $\text{I} = \text{R}^2\text{O}$ до $\text{VII} = \text{R}^2\text{O}^7$, и во 2) ближайшее сходство свойств существует между элементами *больших периодов*, содержащих два малых периода, с элементами VIII группы между малыми периодами и элементом аргонной группы под концом. Так как эти последние элементы соединений не дают, то *группу*, в которую они входят, должно назвать нулевой [406], потому что те элементы, которые дают высшие окислы

вида R^2O и, следовательно, соли RX , образуют I группу; элементы, дающие как высшую степень окисления R^2O^2 или RO , входят во II-ю группу, R^2O^3 — в III-ю и т. д.

Большие периоды, начинаясь судя по величинам атомного веса и их последовательности с аргоновых элементов (Ar, Kr, Xe) нулевой группы и последующих за нулем щелочных [255] металлов (K, Rb, Cs), дающих сильнейшие щелочи, кончаются галоидами, отвечающими сильнейшим кислотам, и содержат в промежутке элементы с менее резко выраженными химическими функциями. Аргоновые элементы служат прерывом или началом больших периодов.

Элементы, обладающие наименьшими атомными весами, хотя имеют общие свойства групп, но при этом и много особых самостоятельных свойств. Это подобно тому, что в ряду гомологов (гл. 8) первым членам (например, CH^4 , CH^4O , CH^2O^2 и т. п.), где наименее углерода, хотя принадлежат общие свойства гомологов, но всегда свойственны и некоторые более резкие особенности, как это ясно видно при ближайшем знакомстве с органическими соединениями.

Так, фтор, как мы видели, отличается многим от других галоидов, литий — от других щелочных металлов и т. д. Эти легчайшие элементы можно назвать *типическими*. Сюда должно причислить сверх водорода (ряд 1-й) второй и третий ряды; второй начинается с He и Li, третий с Ne и Na, а кончаются они F и Cl, т. е. здесь во главе стоят, как и в больших периодах, щелочные металлы, а в конце — галоиды, откуда и видно, что элементы эти образуют особые *малые* периоды:



В прилагаемой таблице расположены остальные элементы по **большим периодам**. Для того, чтобы вникнуть в сущность, надо помнить, что в данной строке мало-помалу растет атомный вес, например, в строке, начатой с Ar и $K=39$ и кончающейся Br=80,

у промежуточных — промежуточный атомный вес от 39 до 80, как это ясно видно на таблицах, помещенных в предисловии, где элементы расположены по порядку возрастания величины их атомных весов:

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII
Четные ряды.																	
											Mg	Al	Si	P	S	Cl	
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Xe	Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
	—	—	—	Th	—	U					Нечетные ряды.						

При пользовании периодической системой полезно, сверх того, отличить в больших периодах элементы **четных** и **нечетных** рядов. Четные ряды, начинаясь элементами аргонными и щелочными, постепенно переходят к металлам VIII группы, за которыми следуют элементы нечетных рядов, кончающиеся настоящими галоидами Cl, Br, J. Таким образом, периодическая система элементов вполне выразится при распределении их в периоды, ряды и группы, что и выполнено в 2 указанных таблицах, приложенных в предисловии к этому сочинению, написанному всецело под влиянием периодической системы.

Такая же степень схождения, какую уже знаем между K, Rb и Cs, или Cl, Br и J или Ca, Sr и Ba, существует и между элементами других вертикальных столбцов. Так, например, Zn, Cd и Hg, описываемые в следующей главе, представляют ближайшие аналоги магния.

Для правильного понимания дела излишне заметить, что все виды [407] расположения элементов по порядку величины их атомного веса, в сущности, выражают одну и ту же основную *зависимость периодического свойства*. Относительно ее должно обратить внимание на следующее:

1) Состав высших *солеобразных окислов* определяется группой: первая группа дает R^2O , вторая R^2O^2 или RO , третья R^2O^3 и т. д.

Форм окислов восемь, а потому и групп восемь. Два ряда дают большой период, и следовательно, те же формы окислов [256] в большом периоде встречаются двукратно. Например, в периоде, начинающемся с К, окислы состава RO образуются Са и Zn, состава RO^3 —Cr и Se и т. д. Окислы четных рядов, при той же форме, обладают основными свойствами в большей мере, чем окислы нечетных рядов. А этим последним преимущественно свойствен кислотный характер. Поэтому, элементы, исключительно дающие основания, как щелочные, будут в начале периодов, а такие чисто кислотные элементы, каковы галоиды, на конце больших периодов. Притом, наиболее ясный кислотный характер свойствен элементам с малым атомным весом из нечетных рядов, основной же тяжелейшим и четным. Оттого между легчайшими (типическими) элементами преобладают такие, которые дают кислоты, особенно в последних группах, а тяжелейшие элементы, даже в последних группах (например Th, U), имеют основной характер. Таким образом, основной и кислотный характеры высших окислов определяются: а) формой окисла; б) четным или нечетным рядом, в котором находятся элементы и с) весом его атома. Группы обозначаются римскими цифрами, от I до VIII.

2) *Водородные соединения*, как летучие или газообразные вещества, которым свойственны самостоятельно — характеристические реакции, подобные HCl , H^2O , H^3N и H^4C [408], образуются только элементами типическим и нечетных рядов (в больших периодах) и притом лишь из высших групп, дающих окислы состава R^2O^7 , RO^3 , R^2O^5 и RO^2 .

3) Если элемент дает водородное соединение RX^m , но он образует *металлоорганическое соединение* того же состава, где, например, $X = C^nH^{2n+1}$, то есть X есть остаток предельного углеводорода. Элементы нечетных рядов, неспособные давать водородистых соединений и образующие окислы формы RX , RX^2 , RX^3 , также дают металлоорганические соединения этой формы, свойственной высшему окислу. Так, цинк образует окись ZnO , соли ZnX^2 и цинк-этил $Zn(C^2H^5)^2$.

4) Величина атомного веса элементов, относящихся к соседним большим периодом, различается примерно на 45, например $K-Rb$, $Cr-Mo$, $Br-I$. Но элементы типического ряда имеют меньшую разность атомного веса. Между атомными весами Li , Na и K разность равна или близка 16, у Ca , Mg и Be такая же, у $Si-C=16,1$, $S-O=16,06$, $Cl-F=16,45$. По мере возрастания атомных весов, элементы одной группы из двух соседних (малых) рядов имеют обыкновенно бóльшую разность (около $20=Ti-Si=V-P=Cr-S=$
 $=Mn-Cl=Nb-As$ и т. п.), и в самых тяжелых элементах она достигает наибольшей величины, например, у $Th-Pb=26$, $Bi-Ta=26$, $Ba-Cd=25$ и т. д. Таким образом, хотя и неясно, но даже в величине разности атомных весов аналогов замечается связь с изменением свойств [409].

5) Каждый элемент по периодической системе имеет место, определяемое группою (означаем римскою цифрою) и рядом (цифра арабская), в которых находится. Они указывают величину атомного веса, аналогию, свойства и форму высшего окисла, водородного и др. соединений, словом — главные количественные и качественные признаки элемента,^o хотя затем и остается еще целый ряд подробностей или индивидуальностей, причину которых, быть может, должно искать в небольших разностях величины атомного веса. Если в некоторой группе находятся элементы: R_1 , R_2 , R_3 , а в том ряде, где содержится один из этих элементов, например, R_2 , находится пред ним элемент Q_2 , а после него элемент T_2 , то свойства R_2 определятся как среднее — по свойствам R_1 , R_3 , Q_2 и T_2 . Так, например, атомный вес $R_2 = \frac{1}{4} (R_1 + R_3 + Q_2 + T_2)$. Например, селен находится в группе с серою $S=32,1$ и теллуром $Te=127$, а в 5-м ряде перед ним стоит $As=75,0$ и после него $Br=80$. Отсюда величина атомного веса селена $= \frac{1}{4} (32 + 127 + 75 + 80) = 78,5$, что близко к действительности, по которой $Se=79$. Так можно определить и другие свойства селена, если бы они не были [257] известны. Например, As образует H^3As , Br дает HBr ; очевидно, что селен, между ними находящийся, должен образовать H^2Se , со свойствами, средними между H^3As и HBr . Самые физические свойства селена и его соединений, не го-

вора уже об их составе, определяемом группою, могут быть, с большою близостию к действительности, определены по свойствам S, Te, As и Br. Таким образом, есть возможность предугадать свойства неизвестных еще элементов, особенно тогда, когда он окружен известными. Так, например, на месте IV—5, то есть в IV-й группе и 5-м ряде, еще в 70-х годах не доставало элемента. Такие неизвестные элементы можно назвать по имени предшествующего известного элемента той же группы, прибавив предварительно слог *эка*, что значит по санскритски *один*. Элемент IV—5 следует за IV—3, и это место занято Si кремнием, или силицием, а потому бывший неизвестным элемент назван мною *эка-кремнием*, или *эка-силицием* и означен Es. Вот свойства, которые должен иметь этот элемент, находя их на основании известных свойств Si, Sn, Zn и As. Атомный вес близок к 72, высшая окись EsO^2 , низшая EsO , соединение обычной формы EsX^4 , химически мало прочные низшей формы EsX^2 ; Es даст летучие металлоорганические соединения, например, $\text{Es}(\text{CH}^3)^4$, $\text{Es}(\text{CH}^3)^3\text{Cl}$, $\text{Es}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, кипящий около 160° , и т. п., летучее и жидкое хлористое соединение EsCl^4 , кипящее около 90° , уд. веса около 1,9; EsO^2 будет ангидридом слабой коллоидальной кислоты; металлический Es будет довольно легко получаем из окиси и из K^2EsF^6 восстановлением; EsS^2 будет подобен SnS^2 и SiS^2 и, вероятно, растворится в сернистом аммонии; уд. вес Es будет около 5,5; EsO^2 будет иметь плотность около 4,7 и т. д. Такое определение свойств *эка-силиция* сделано было мною в 1871 г. на основании свойств сходных с ним элементов: IV—3=Si и IV—7=Sn, а также II—5=Zn и V—5=As. Ныне, когда этот элемент открыт проф. К. Винклером в Фрейберге (в Саксонии), стало очевидно, что действительные его свойства вполне отвечают предугаданным, как это и выставил К. Винклер, когда закончил свое образцовое исследование германия [410]. В этом должно видеть наглядное подтверждение справедливости периодического закона. Элемент этот ныне называется германием Ge (см. гл. 18).⁹ И не он один был предугадан периодическим законом. Мы увидим при описании элементов III-ей группы, что свойства, подобным образом найденные для *эка-алюминия* $\text{El}=\text{II—5}=(\text{около})\ 68$, оправдались дей-

ствительностию, когда Лекок де Боабодраном был найден металл, названный галлием. Точно также, по Нильсону, свойства скандия ответили свойствам экабора, предугаданные периодическою законностию. Отсюда уже видно, что периодический закон не только отвечает известной действительности, но и позволяет проникать хотя по-немногу в неизвестную сущность химических элементов. Сведения о всяких действительно существующих предметах, а в том числе и о химических элементах, зародившись или возникнув и постоянно увеличиваясь, в сущности никогда не достигают конца, только всегда имеют возможность еще далее и более усовершенствоваться и пополняться. В этом ряде постепенного совершенствования достойно особого внимания и резко бросается в глаза накопление таких видов сведений, которые дают возможность предугадывать часть предметов, еще вовсе неизвестных, но действительно существующих. Очевидно, что при этом должна возрастать и вся доступная людям мера обладания предметами, подвергнутыми такой степени изучению. В той части химии, которая относится до элементов, предугадывание родилось с периодическим законом. А так как учение о химических элементах лежит в основах всех современных химических знаний, то явное усовершенствование в сведениях о элементах не могло не отразиться, на многих частях нашей науки. Но за этой ступенью должны следовать еще многие и многие другие, поднятие на которые, [258] так сказать, поощряется достигнутым успехом; границ здесь — при дружных трудовых усилиях многих адептов науки, рассеянных во всем мире — полагать едва ли, на мой взгляд, возможно.

6) Периодическая зависимость свойств и атомных весов элементов дает *новое средство определять* — по эквиваленту — *вес атома* или атомность мало исследованных, но известных уже элементов, для которых другие средства определения атомности или величины атомного веса еще не могли быть приложены. В то время (1869 г.), когда предложена была периодическая система, таких элементов было немало. Она дала возможность узнать истинные атомные их веса, что оправдалось дальнейшими исследованиями. Сюда относятся индий, уран, церий, иттрий и др. [411].

7) Периодическая и з м е н я е м о с т ь свойств элементов в зависимости от массы (или атомного веса) представляет от других видов периодических зависимостей (например, синусы периодически-последовательно изменяются при возрастании углов, или температуры воздуха с течением времени — по дням и годам) отличие, состоящее в том, что веса атомов не возрастают непрерывно, а лишь скачками, то есть между двумя соседними элементами (например, $K=39$ и $Ca=40$, или $Al=27$ и $Si=28$, $C=12$ и $N=14$ и т. п.) не только нет, но, по законам периодичности и кратных отношений (Дальтона), и быть не может переходных промежуточных элементов. Как в частице водородного соединения может быть на атом элемента или один (в HF), или 2 (в H^2O), или 3 (в NH^3), и т. п. атомов водорода, но не может быть частицы, содержащей на атом элемента $2\frac{1}{2}$ атома водорода, так по периодическому закону не может быть и элемента, промежуточного между N и O , с атомным весом, большим 14 и меньшим 16, или между K и Ca . Это значит, что периодическая зависимость элементов не может быть выражаема какой-либо алгебраической сплошной функцией, какою можно, например, выразить периодическое изменение температуры в течение дня или года, или изменение синусов по мере возрастания углов.

8) Сущность понятий, вызывающих периодический закон, кроется в общем физико-механическом начале соответствия, превращаемости и эквивалентности сил природы. От массы вещества находятся в прямой зависимости тяготение, притяжение на близких расстояниях и много иных явлений. Нельзя же думать, что химические силы не зависят от массы. Зависимость оказывается, потому что свойства простых и сложных тел определяются массами атомов, их образующих. Веса частиц или их масса, как это видели (гл. 7 и др.), определяют многие свойства частиц, независимо от их состава. Так, CO и N^2 — два газа одного веса частицы, и много их свойств (плотность, сжижение, теплоемкость и т. п.) одинаковы или почти одинаковы. Разности, зависящие от природы вещества, играют иную роль, составляют величины иного порядка. Но свойства атомов определяются преимущественно также их массой, или весом и стоят от

нее в периодической зависимости. По мере возрастания массы, сперва свойства последовательно и правильно изменяются, а потом возвращаются к первоначальным, и опять начинается новый, подобный прежнему, период изменения свойств. Тем не менее здесь, как и в других явлениях, есть случаи, когда малое изменение массы атома влечет малое изменение свойств, определяет различия второго порядка; это видно, например, в VIII группе, о которой подробнее сказано в 22 и 23 главах; так, атомные веса Fe, Co и Ni, Ru, Rh и Pd, Os, Ir и Pt очень близки между собою, но и свойства их очень близки, различия иногда едва уловимы. А если свойства атомов составляют функцию их веса, то множество понятий, более или менее укрепившихся в химии, должны развиваться и обработаться в смысле этого вывода. Хотя на первый взгляд кажется, что химические элементы по характеру самобытны и вполне друг от друга независимы, но, вместо этого понятия о природе элементов, должно [259] теперь поставить понятие о зависимости их свойств от массы, то есть видеть подчинение индивидуальности элементов общему, высшему началу, проявляющемуся в тяготении и в сумме большинства физико-механических явлений. Тогда многие химические выводы приобретают новый смысл и значение, замечается правильность там, где без того она ускользала бы от внимания.

9) Это видно особенно над физическими свойствами, к рассмотрению части которых мы далее перейдем, а теперь следует указать, что сперва Густавсон (дополн. 291), затем Потылицын (дополн. 328) показали зависимость чисто специальных реакционных способностей от величины атомного веса и от такого основного свойства их, которое выражено в формах их соединений, а потом и во многих других случаях чисто химические отношения элементов оказались в связи с периодическими их свойствами. Укажу для примера на то, что Карнелли заметил зависимость разлагаемости гидратов от положения элементов в периодической системе. Л. Мейер, Вильгродт и др. выставили связь между атомным весом или местом простых тел в периодической системе и их способностью служить посредниками при передаче галоидов углеводородам [412]. Байлей (Bailey) указал на периодич-

ность в степени постоянства (при накаливании) окислов, а именно: а) в четных рядах (например, CrO^3 , MoO^3 , WO^3 и UO^3) высшие окислы данной группы тем легче разлагаются, чем ниже вес атома, а в нечетных (например, SiO^2 , GeO^2 , SnO^2 и PbO^2) — наоборот, и б) постоянство высших солеобразных окислов в четных рядах (например, 4-м ряде, от K^2O до Mn^2O^7) уменьшается при переходе от низших групп к высшим, а в нечетных рядах возрастает от I группы до IV, а затем падает от IV до VII, например, в ряде Ag^2O , CdO , In^2O^3 , SnO^2 и затем SnO^2 , Sb^2O^5 , TeO^3 , J^2O^7 . К. Винклер (1890) искал и действительно нашел зависимость восстанавливаемости металлов магнием от места их в периодической системе элементов и т. д. Чем более стали обращать внимания, тем чаще открывают явную связь изменений чисто химических, или качественных свойств сходственных веществ с переменою атомных весов входящих в них элементов и с положением их по периодической системе. Сверх того, только после ее укрепления стали накапливаться многие факты, показывающие, что между Sn и Pb, В и Al, Cd и Hg и т. п. существует множество сходств, до тех пор незамечавшихся, периодическою же системою ожидаемых, а иногда и предугадываемых. В том же направлении, определяемом периодическим законом, становится очевидным, что наибольшим распространением в природе пользуются элементы лишь малого атомного веса, в организмах же исключительно преобладают легчайшие (Н, С, N, О), малый вес атома которых облегчает те превращения, которые свойственны организмам. Полюта (Харьков), С. С. Боткин, Блек, Л. Брентон и др. нашли даже соответствие между физиологическим действием на организм солей и др. препаратов и местом элементов, в них содержащихся — по периодической системе. Подобных отношений никто не ждал, а потому и не искал, пока не установился периодический закон, и это показало его естественность и справедливость. Повторим, что таким образом опять часть завесы, скрывающей и донныне природу самостоятельности простых тел, немного приоткрылась периодическим законом [413].

10) В то время (1869—1871 гг.), когда устанавливался периодический закон, совершенно были неизвестны и вовсе непредвидимы та-

кие недействительнейшие в химическом смысле элементы, как аналоги аргона (He, Ne, Kr и Xe), а потому место для них в системе других элементов послужило весьма важным средством для укрепления понятий, этим законом выставленных. Действительно, судя по тому, что аргоновые элементы не вступают в соединения, по смыслу закона периодичности, их должно было [260] поместить в нулевую группу, т. е. перед I, а потому должно было ждать для них атомных весов, меньших, чем для элементов I группы, при расположении их по группам и рядам. Это в действительности и оказалось, например, атомный вес Неона, $Ne=19,9$ менее, чем натрия, $Na=23$, не более, чем фтора, $F=19$.

11) Так как физические свойства [414] простых и сложных тел должны быть, по существу дела, в зависимости от состава, т. е. от качества и количества входящих элементов, то и для них должно ждать зависимости от веса атомов элементов, а следовательно, и от их периодического распределения. Доказательство этому мы встретим многократно в дальнейшем изложении, а теперь укажем сперва на подмеченную Эррера (в Бельгии) в 1878 году и Карнелли (Carnelley) в 1879 году зависимость магнитных свойств простых тел от места, занимаемого ими в периодической системе. Они показали, что простые тела **четных рядов** (начинающихся с Li, K, Rb, Cs) относятся к числу **магнитных** (парамагнитных), например, по определению Фарадея и др. [415], магнитны: C, O, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ba, La, Ce, W, Os, Ir, Pt, Th, U. Простые же тела **нечетных рядов** **диамагнитны**: H, Na, P, S, Cl, Cu, Zn, Se, Br, Ag, Cd, Sb, Te, J, Au, Hg, Tl, Pb, Bi. Затем Карнелли показал, что *температура плавления* простых тел изменяется периодически. В этом можно убедиться по числам (последний столбец стр. 263 и 264 [416]) прилагаемой табл., где сведены для простых тел наиболее достоверные из имеющихся данных и видны те, которые отвечают наибольшим и наименьшим значениям.

12) Исследуя многие сплавы меди и приняв во внимание существующие о них данные, А. А. Байков (1902 г.) пришел к заключению, что

медь в определенных сплавах своих следует периодической системе элементов, т. е. относится, как элемент I группы, подобный водороду, а именно, ее высшие определенные и характерные сплавы и соединения, содержащие наибольшее количество меди, представляют для элементов II группы из нечетных рядов состав MCu^2 , для III MCu^3 , для IV MCu^4 , для V MCu^3 , для VI MCu^2 и для VII группы MCu . Следующее сопоставление для наиболее несомненных случаев выясняет это подобие для соединений Cu, Ag, Na и H:

II	группа:	Cu^2Mg , Cu^2Zn , Cu^2Cd , Ag^2Zn , Ag^2Cd , Na^2Hg .
III	»	Cu^3Al .
IV	»	Cu^4Sn , H^4Si (а также: Mg^2Sn , $Al^4 Sn^3$).
V	»	Cu^3Sb , Ag^3Sb , Na^3Bi , H^3Sb .
VI	»	Cu^2S , Cu^2O , Ag^2O , H^2S .
VII	»	$CuCl$, CuJ , HCl .

Таким образом, в составе бронзы ($Cu + Sn$), судя по сплаву Cu^4Sn , в латуни ($Cu + Zn$) — по сплаву Cu^2Zn , в алюминиевой бронзе — по сплаву Cu^3Al и в характерном сплаве Cu^3Sb — видна полная аналогия медных соединений с хлористыми: Cl^4Sn , Cl^2Zn , Cl^3Al и Cl^3Sb [417]. Это тем примечательнее, чем сплавы, уподобляясь растворам, по существу относятся к разряду так называемых неопределенных соединений, в которых многие признают преобладание лишь физико-механических воздействий. Можно надеяться, что применимость начал периодичности, подмеченная Байковым, окажется общою при тщательном исследовании разнообразных сплавов и что этим способом с новой стороны станет укрепляться теснейшая связь физико-механических отношений с общими химическими явлениями.

{4. Удельные веса и объемы}

Не подлежит сомнению, что и множество общих физических свойств, при подробном их изучении, окажется также в периодической зависимости от атомных весов, но в настоящее время с некоторою пол-

нотую известны лишь немногие из них, и мы остановимся на одном наиболее легко и часто определяемом — *уд. весе* в твердом и жидком состоянии, тем более, что связь его с химическими свойствами и отношениями выступает на каждом шагу. Так, например, из всех [261] металлов щелочные, а из всех металлоидов, при близких весах атомов, галоиды — наиболее энергичны по своим реакциям, и они оказываются обладающими между соседними простыми телами наименьшим удельным весом, как видно из прилагаемой таблицы (стр. 263). Таковы Na, K, Rb, Cs между металлами и Cl, Br, I между металлоидами. А так как столь малоэнергич. металлы, как Ir, Pt, Au и уголь или алмаз среди близких простых тел, обладают наибольшей плотностью, то степень сгущения материи, очевидно, влияет на ход превращений, веществу свойственных, и потом зависимость эта от атомного веса, хотя и очень сложна, явно периодического свойства. Чтобы дать себе некоторый отчет в этом отношении, можно представить легчайшие простые тела рыхлыми и как губка удобопроницаемыми другими, тогда как тяжелейшие — более сдавленными, с трудом расступающимися для вмещения других элементов. Удобнее всего эти отношения понимаются, когда вместо удельных весов [418], относящихся к единице объема, взять для сличения *удельные объемы атомов*, то есть частные A/s из веса атома A на удельный вес s . Так как весомая часть вещества, по всему смыслу атомного учения, не наполняет его пространства, а окружена средою (эфирною, как обыкновенно представляют), подобно звездам и планетам, движущимся в небесном пространстве и его не наполняющим, т. е. с большими или меньшими промежутками, то частное A/s выражает лишь **средний** объем, отвечающий сфере атомов, а потому $\sqrt[3]{A/s}$ есть *среднее расстояние центров атомов*. Для сложных тел, частица которых весит M , средняя величина атомного объема получится, если общий объем частиц M/s разделить на число атомов n в частице. В этом смысле вышеизложенное можно легко выразить, сравнивая объемы атомов. У тех, сравнительно легких, простых тел, которые легко и часто реагируют, объем атома наибольший: у Na 24, у K 45, у Rb 57, у Cs 56, у галоидов около 27, у тех же простых тел,

которые трудно вступают в реакции, средний объем атома мал: для С в виде алмаза менее 4, в виде угля около 6, у Ni и Co менее 7, у Ir, Pt около 9. Остальные простые тела, представляя атомные веса и свойства, промежуточные между указанными простыми телами, имеют и средние объемы атомов. Поэтому, *удельные веса и удельные объемы твердых (и жидких) тел стоят в периодической зависимости от атомных весов*, что видно по прилагаемой таблице (стр. 263 и 264), где даны как атомные веса, так и удельные веса и уд. объемы A/s атомов. Общая совокупность данных представляет при этом следующее: в больших и малых периодах, начинающихся с Li, Na, K, Rb, Cs и кончающихся F, Cl, Br, J, крайние члены (энергические простые тела) имеют малую плотность и большой объем, а промежуточные постепенно изменяющуюся, большую плотность и меньший объем, то есть с возрастанием атомного веса плотность растет и падает, опять растет и падает и т. д. Притом, с ростом плотности, уменьшается энергия, наибольшая же плотность свойственна наиболее тяжелым по весу атома и наименее энергическим простым телам, например Os, Ir, Pt, Au, U.

Для того, чтобы выяснить отношение между объемами простых тел и их соединений, приводим за сим (стр. 262) плотности (столбец s) и объемы (столбец M/s) некоторых из известных высших солеобразных окислов, располагая их в том же порядке (по величине атомного веса элементов), как и простые тела. Для удобства сравнения, объемы окислов даны, считая во всех по два атома элемента, соединенного с кислородом. Например, плотность $Al^2O^3=4,0$; вес $Al^2O^3=102$; объем $Al^2O^3=25,5$. Зная, что объем $Al=11$, видно, что при образовании окиси алюминия 22 его объема дают 25,5 об. окиси, а потому для O^3 остается 3,5 об. или на 1 атом кислорода приходится только 1,2 об. По отно[262]шению к уд. весам и объемам высших солеобразных окислов можно заметить некоторую периодичность. Но особенно важно обратить внимание на то, что объем щелочных окислов меньше объема металла, в них содержащегося, что и выражено в последнем столбце, дающем эту разность на один атом кислорода. Так, 2 атома Na или 46 его объемов дают 24 объема Na^2O и около 37 объемов.

	s	M/s	Объем кислорода		s	M/s	Объем кислорода
H ² O	1,0	18	? — 22	Sr ² O ²	4,7	44	— 13
Li ² O	2,0	15	— 9	Y ² O ³	5,0	45	? — 2
Be ² O ²	3,06	16	+ 2,6	Zr ² O ⁴	5,5	44	0
B ² O ³	1,8	39	+ 10,0	Nb ² O ⁵	4,7	57	+ 6
C ² O ⁴	1,6	55	+ 10,6	Mo ² O ⁶	4,4	65	+ 6,8
N ² O ⁵	1,64	66	? + 4	Ag ² O	7,5	31	+ 11
Na ² O	2,6	24	— 22	Cd ² O ²	8,0	32	+ 3
Mg ² O ²	3,5	23	— 4,5	In ² O ³	7,18	38	+ 2,7
Al ² O ³	4,0	26	+ 1,2	Sn ² O ⁴	7,0	43	+ 2,7
Si ² O ⁴	2,65	45	+ 5,2	Sb ² O ⁵	6,5	49	+ 2,6
P ² O ⁵	2,39	59	+ 6,2	Te ² O ⁶	5,1	68	+ 4,7
S ² O ⁶	1,96	82	+ 8,7	Ba ² O ²	5,7	52	— 10
Cl ² O ⁷	? 1,92	95	+ 6	La ² O ³	6,5	50	+ 1
K ² O	2,7	35	— 35	Ce ² O ⁴	6,74	50	+ 2
Ca ² O ²	3,25	34	— 8	Ta ² O ⁵	7,5	59	+ 4,6
Sc ² O ³	3,86	35	? 0	W ² O ⁶	6,8	68	+ 8,2
Ti ² O ⁴	4,2	38	+ 3	Hg ² O ²	11,1	39	+ 4,5
V ² O ⁵	3,49	52	+ 6,7	Pb ² O ⁴	8,9	53	+ 4,2
Cr ² O ⁶	2,74	73	+ 9,5	Th ² O ⁴	9,86	54	+ 2
Cu ² O	5,9	24	+ 9,6				
Zn ² O ²	5,7	23	+ 4,8				
Ga ² O ³	? 5,1	36	+ 4				
Ge ² O ⁴	4,7	44	+ 4,5				
As ² O ⁵	4,1	56	+ 6,0				

2NaHO , то есть, кислород и водород, распределившись в натрие, не только не увеличили расстояния его атомов, но сблизили их, стянули силою своего большого сродства, и, можно думать, что это произошло в силу сравнительно малого взаимного притяжения атомов натрия. Такие металлы, как Al и Zr , соединяясь с кислородом и образуя окислы со слабою солеобразовательною способностью, почти не изменяют своего объема, т. е., вычитая из объема окисла объем металла, получаем малый остаток, но обычные металлы и металлоиды, а особенно при образовании кислотных окислов, всегда дают при окислении приращение объема, т. е. атомы расступаются, чтобы вместить кислород, в них не сжатый, как в щелочах, а потому он легко сравнительно выделяется и его энергия выступает.

{См. таблицу окислов на стр. 303.}

Так как в подобной же периодической последовательности изменяются, с переменою элементов, и объемы хлористых, металло-органических и всяких других соответственных соединений, то становится очевидною возможность указания свойств тел, еще опытным путем не изученных, и даже элементов, еще не открытых. Идя этим путем, стало возможно на основании периодического закона предугадать многие свойства Sc , Ga и Ge , столь хорошо оправдавшиеся после их открытия. Для примера возьмем In^2O^3 . Она должна иметь уд. вес и уд. объем средний между Cd^2O^2 и Sn^2O^4 , так как In стоит между Cd и Sn . Отсюда в 70-х годах уже видно было, что объем In^2O^3 должен быть около 38, а уд. вес около 7, 2, что и оправдалось в определении Нильсона и Петерсона (7, 179), сделанном в 1880 г. Поэтому, периодический закон не только обнял взаимные отношения элементов и выразил их сходство, но и придал некоторую законченность учению о формах соединений, образуемых элементами, позволил видеть правильность в изменении всяких химических и физических свойств простых и сложных тел. Подобные отношения дают возможность предугадать свойства еще опытом не изученных простых и сложных тел, а потому готовят почву для построения атомной и частичной механики [419].

П р и л о ж е н и е

Вещица содержащая и металл- органич. сое- динения R=H, CH ³ .	Концентра- ция в растворе или в масле	Вещица, содержащая X=O, (OH), Cl, (NO ²), (OM), (AL) M=K, ¹ / ₂ Ca, ¹ / ₂ Al и т. д.	Средняя частота	Удельный объем в т. и. в масле в г./г.		Температура плавления
				в т. и. в масле в г./г.	в т. и. в масле в г./г.	
RH	1	1,008	H ⁺	0,08	max 12	- 255°
LiH	1	4,0	He			
RLi	1	7,03 LiX	Li	0,59	max 13	+ 185°
RBe	1	9,1 BeX ²	Be ²	1,64	5,5	+ 950°
RB	1	11,0 BX ²	B ³	2,5	4,4 min	+ 1300°
RC	1	12,0 CX ⁴	C ⁴	1,9	6,3	+ 2700°
R ³ N	1	14,04 NX ³	N ³	1,1	12	+ 215°
R ² O	1	16,00 OX ²	O ²	1,27	12 min	+ 250°
RF	1	19,0 FX	F ²	1,14	max 17	+ 210°
Ne		19,9	Ne			- 250°
RNa	1	23,05 NaX	Na	0,98	max 24	+ 97°
RMg	1	24,3 MgX ²	Mg ²	1,14	14	+ 700°
RAI	1	27,1 AlX ³	Al	2,6	11 min	+ 657°
RSi	1	28,2 SiX ⁴	Si	2,5	11 min	max 1300°
RP	1	31,0 PX ³	P ³	2,3	14	+ 44°
RS	1	32,06 SX ⁶	S ⁶	2,07	15	+ 114°
RCI	1	35,45 ClX ²	Cl ²	1,2	max 27	+ 100°
Ar		38,2	Ar			- 180° min
K		39,1 KX	K	0,87	max 45	+ 60°
Ca		40,1 CaX ²	Ca ²	1,56	25	+ 800°
Sc		44,1 ScX ³	Sc ³	2,37	18	+ 2000°
Ti		48,1 TiX ⁴	Ti ⁴	3,6	12	+ 2000°
V		51,4 VX ⁵	V ⁵	5,5	9	max 2500°
Cr		52,1 CrX ⁶	Cr ⁶	6,7	7,2	+ 1850°
Mn		55,0 MnX ⁷	Mn ⁷	2,5	7,3	+ 1500°
Fe		55,9 FeX ³	Fe ³	7,8	7,2	+ 1450°
Co		58,9 CoX ⁴	Co ⁴	8,6	8,8	+ 1400°
Ni		58,7 NiX ²	Ni ²	8,7	6,8 min	+ 1350°
RCu	1	63,6 CuX, CuX ²	Cu	8,8	7,2	+ 1054°
RZn	1	65,4 ZnX ²	Zn	5,1	9,2	+ 419°
RGa	1	70,0 GaX ³	Ga ³	5,96	11,7	+ 300° min
RGe	1	72,6 GeX ⁴	Ge ⁴	5,47	13,2	max 900°
RAu	1	75,0 AuX ³	Au ³	5,95	12,3	+ 500°
RSe	1	79,2 SeX ⁶	Se ⁶	4,8	19	+ 211°
RBr	1	79,9 BrX ²	Br ²	5,1	max 26	+ 7°
Kr		81,8	Kr			- 100° min
Rb		85,4 RbX	Rb	1,5	max 57	+ 39°
Sr		87,6 SrX ²	Sr ²	2,5	35	+ 600°
Y		89,0 YX ³	Y ³	3,4	20	+ 1000°
Zr		90,6 ZrX ⁴	Zr ⁴	4,1	25	+ 1500°
Nb		94 NbX ⁵	Nb ⁵	7,1	19	+ 1700°
Mo		96 MoX ⁶	Mo ⁶	8,6	11	max 2500°
Ru		101,3 RuX ⁴	Ru	12,2	8,3 min	+ 2050°
Rh		105,0 RhX ³	Rh	12,1	8,5	+ 2000°
Pd		106,5 PdX ²	Pd	11,8	9,0	+ 1800°
Ag		107,5 AgX	Ag	10,5	10,8	+ 950°

Высшія водородныя и металло- органич. сое- диненія R=H, CH ³ .	Элементы и ихъ атом- ные вѣса.	Высшія солеобраз- ныя соединенія X=1/2O, (OH), Cl, (NO ³), (OM), гдѣ M=K, 1/2Ca, 1/2Al и т. п.	Простыя тѣла.			
			Составъ частицы.	Удельный вѣсъ въ тв. и жидк. видѣ.	Удельн. объемъ въ тв. и жидк. видѣ.	Температура плавленія.
R ² Cd	Cd = 112,4	CdX ²	Cd	8,6	13	320°
R ² Jn	Jn = 115,0	JnX ²	Jn	7,4	14	176° min
R ⁴ Sn	Sn = 119,0	SnX ⁴	Sn	7,2	16	232°
R ³ Sb	Sb = 120,2	SbX ⁵	Sb?	6,7	18	630°
R ⁴ Te	Te = 127?	TeX ⁶	Te?	6,4	20	455°
RJ	J = 127?	JX JX ⁷	J?	4,9	26	115°
	Xe = 128					
	Cs = 132,9	CsX	Cs?	2,4	max. 56	27° min
	Ba = 137,4	BaX ²	Ba?	3,8	36	?
	La = 139	LaX ³	La?	6,1	23	?
	Ce = 140	CeX ⁴	Ce	6,6	21	700°?
	Отъ Ce = 140 до Ta = 183 не- извѣстны цѣлая большая періода. Считая окислы за R ² O ² , сюда про- ходятъ рѣдкіе металлы: Pr = 140, Nd = 144, Sm = 150,2, Gd = 156, Tb = 160, Er = 166, Tu = 171 и Yb = 173.					
	Ta = 183	TaX ⁵	Ta?	10,4	18	?
	W = 184	WX ⁶	W?	19,1	9,6	2600°
	Неизвѣстный элементъ двизар- ганецъ 186?					
	Os = 191	OsX ³ OsX ⁵	Os?	22,5	min. 8,5	max. 2700°
	Jr = 193	JrX ⁶	Jr	22,4	8,6	2000°
	Pt = 194,8	PtX ⁴	Pt	21,4	9,2	1775°
	Au = 197,2	AuX . . . AuX ³	Au	19,3	10	+ 1045°
R ⁴ Hg	Hg = 200,0	HgX ²	Hg	13,6	15	- 39° min!
R ³ Tl	Tl = 204,1	TlX ³	Tl	11,8	17	+ 294°
R ⁴ Pb	Pb = 206,9	PbX ⁴	Pb	11,3	18	328°
R ³ Bi	Bi = 208	BiX ³ . . . BiX ⁵	Bi	9,8	21	269°
	Неизвѣстныя элементы съ атомн. вѣсомъ отъ 208 до 232. Сюда, вѣ- роятно, относятся радиоактивные элементы: Rd = 224, открытый г-же Кюри (см. гл. 21).					
	Th = 232	ThX ⁴	Th?	11,1	21	?
	Ur = 239	UrX ⁶	Ur?	18,7	13	1700°

Дополнения к главе 15

СХОДСТВО ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

[609] [399] Кристаллические формы арагонита, стронцианита и витерита относятся к ромбической системе, угол призмы CaCO_3 $116^\circ 10'$; SrCO_3 $117^\circ 19'$ и BaCO_3 $118^\circ 30'$. С другой стороны, кристаллические формы известкового шпата, магнезита и цинкового шпата столь же близки, но относятся к ромбоэдрической системе с углом ромбоэдра CaCO_3 $105^\circ 8'$, MgCO_3 $107^\circ 10'$ и ZnCO_3 $107^\circ 40'$. Из этого сравнения уже видно, что Zn ближе к Mg, чем Mg к Ca.

[400] Обыкновеннейшим примером неопределенных химических соединений служат растворы. Но изоморфные смешения, столь обычные между кристаллическими соединениями кремнезема, образующими кору земную, так же как и сплавы, особенно металлические, столь важные для применения металлов к практике, составляют также примеры неопределенных соединений. И если в главе 1-й и во многих других частях этого сочинения доказывается необходимость признать в растворах переходы к определенным соединениям (в диссоциированном состоянии), то тем более это относится к изоморфным смесям и сплавам. По этой причине в различных местах этого сочинения я обращаюсь к фактам, заставляющим признавать во всех изоморфных смесях и сплавах существование определенных химических соединений. Такое мое мнение о изоморфных смесях (развиваемое с 60-х годов) находит особенно ясное подтверждение в исследованиях Б. Розебума (1892) (а также многих других) над растворимостью и кристаллизацией смесей хлорноватых солей калия и таллия KClO_3 и TlClO_3 . Он показал, что при различном содержании в растворе обеих солей выделяются кристаллы или с избытком первой соли от 98% до 100% или с избытком второй соли от 63,7 до 100%, т. е. в кристаллическом виде или первая насыщается второю, или вторая первую, как при растворении эфира в воде, притом растворимость смеси, содержащей 36,3 и 98% KClO_3 одинакова, как одинакова упругость насыщенного эфирного раствора воды и водяного раствора эфира (дополн. 70). Но как могут существовать жидкости, смешивающиеся во всех пропорциях, так и некоторые изоморфные тела могут быть в кристаллах при всевозможных отношениях между составными частями. Такие системы Вант-Гоффа называет твердыми растворами. Эти же понятия развивал затем Нернст (1892), а Витт (1891) приложил к уяснению явлений при окрашивании тканей.

Причину того различия, какое наблюдается в разных однофазных телах, относительно их способности образовать изоморфные смеси, не должно искать в различии их объемного состава, как утверждают многие с Коппом. Объемы частиц — находимые делением веса частицы на плотность — для таких изоморфов, которые дают смеси, между собой не ближе, чем объемы тех, которые не дают смеси, например MgCO_3 пай 84, плотн. 3,06, объем 27; CaCO_3 , в форме

шпата, объем=37, в форме арагонита=33, $\text{SrCO}_3=41$, $\text{BaCO}_3=46$, то есть для этих близких изоморфов с увеличением пая объем увеличивается. То же заметим, если сравним в этом отношении NaCl (объем частицы = 27) с KCl (объем = 37), или Na_2SO_4 (объем 55) с K_2SO_4 (объем.66), или $\text{NaNO}_3=38$ с $\text{KNO}_3=48$, хотя последние менее, чем первые, способны давать изоморфные смеси. Очевидно, что причину изоморфизма нельзя объяснить близостью частичных объемов. Скорее допустить, что способность давать изоморфные смеси находится, при сходстве формы и состава, в связи с растворимостью и ее изменениями, что и можно утверждать на основании некоторых данных физической химии. Смотри на твердые изоморфные смеси, как на твердые растворы, в физической химии и должно искать ответов на рождающиеся здесь вопросы.

[401] Вызов кристаллизации изоморфами для MgSO_4 указан в доп. 382. На том же примере видно, что явление диморфизма может вводить усложнение в дело сличения форм аналогов.

Способность твердых тел образовать правильные кристаллические формы, нахождение в таком виде множества веществ в коре земной и те геометрически простые законы, которые управляют кристаллообразованием — с давних пор привлекали к кристаллам внимание естествоиспытателей. Кристаллическая форма несомненно есть выражение того отношения, в котором находятся атомы в частицах и частицы в самой массе вещества. Кристаллизация определяется распределением частиц по направлению их наибольшего сцепления, а потому в кристаллическом распределении материи должны принимать участие те же силы, какие действуют [610] между частицами, а как последние зависят от сил, связывающих атомы в частицах, то должна существовать очень тесная связь между атомным составом и распределением атомов в частице, с одной стороны, и кристаллическими формами веществ, с другой стороны, следовательно, по формам можно иметь суждение о составе. Такова первоначальная, априористическая мысль, лежащая в основании исследований *о связи между составом и кристаллическими формами*. Гаю в 1811 году установил основной закон, разработанный дальнейшими исследованиями: основная кристаллическая форма для данного химического соединения постоянна (изменяются только комбинации); с переменю состава — изменяется и форма, конечно, в таком случае, если дело не идет о таких предельных формах, как куб, правильный октаэдр и т. п., которые могут принадлежать разнообразным телам правильной системы. Основная форма определяется или углами некоторых основных форм (призмы, пирамиды, ромбоэдра), или отношением кристаллических осей, и находится в связи с оптическими и многими другими свойствами кристаллов. С тех пор изучение определенных соединений в твердом состоянии сопровождается описанием (измерением) его кристаллов; это признак прочный, резкий и измеримый. В дальнейшей истории вопроса было очень важно, что *Клапрот*, *Вокелен* и др. показали, что арагонит имеет состав такой же, как известковый шпат, а первый

ромбической системы, второй ромбоэдрической. Гаю считал сперва, что состав, а потом, что строение их атомов в частице различно. Это — диморфизм (см. гл. 14). *Бедан*, *Франкенгейм*, *Лоран* и др. нашли, что форма двух селитр KNO_3 и NaNO_3 как раз соответствует формам арагонита и известкового шпата, что, однако, они из одной формы могут переходить в другую, и что разность форм сопровождается малым изменением углов, потому что призма KNO_3 и арагонита имеет угол 119° , а NaNO_3 и шпата 120° , а потому *диморфизм* или кристаллизация одного вещества в разных формах не влечет в сущности большой перемены в распределении частиц, хотя явно существует. Исследования *Митчерлиха* (1822) над диморфизмом серы подтвердили это заключение; хотя и поныне нельзя утверждать, что при диморфизме атомы остаются в том же расположении, и что только частицы расподагаются иначе. *Леблан*, *Бертье*, *Волластон* и др. знали уже, что многие разносоставленные тела являются в тех же формах и кристаллизуются вместе в одном кристалле. *Гей-Люссак* (1816) показал, что кристаллы поташных квасцов продолжают расти в растворе аммиачных квасцов. Подобные явления *Бедан* (1817) объяснял *вовлечением* постороннего вещества телом, обладающим большою кристаллизационною силою, что подтверждал многими природными и искусственными примерами. Но *Митчерлих*, а потом *Берцелиус*, *Генрих Розе* и др. показали, что такое вовлечение существует только при одинаковости или близости форм отдельных тел и при известной степени химического сходства. Так установилось понятие об *изоморфизме*, как о сходстве форм по причине подобия атомного состава, и им объяснилась изменчивость состава множества минералов, причем признано существование изоморфных смесей. Так, состав гранатов выражается общею формулою $(\text{RO})^3\text{M}^2\text{O}^3(\text{SiO}^2)^3$, где $\text{R}=\text{Ca}$, Mg , Fe , Mn и $\text{M}=\text{Fe}$, Al и где могут быть или отдельные R и M , или их эквивалентные соединения или смеси во всевозможных пропорциях.

Но рядом с массою фактов, уяснявшихся изоморфизмом и диморфизмом, накоплялись и другие, еще более усложняющие соотношения форм и состава. На первом плане стоят здесь явления *гомеоморфизма*, то есть близости форм при различии состава, а потом случаи полиморфизма и гемиморфизма, то есть близости основных форм или только некоторых углов для тел, близких или сходственных по составу. Случаи гомеоморфизма многочисленны. Многие, однако, могут быть сведены на подобие атомного состава, хотя и не отвечают изоморфизму составных начал; например, CdS (греенокит) и AgI , CaCO_3 (арагонит) и KNO_3 , CaCO_3 и NaNO_3 , BaSO_4 (барит), KMnO_4 (марганцово-калиевая соль) и KClO_4 (хлорнокалиевая соль); Al_2O_3 (корунд) и FeTiO_3 (титанистый железняк); FeS_2 (марказит, ромбической системы) и FeSAs (мышьяковый колчедан); NiS и NiAs и т. п. Но кроме этих случаев, есть гомеоморфы с положительно неодинаковым составом. Много таких случаев указал *Дана*. Киповарь HgS и сузаннит $\text{PbSO}_4\cdot 3\text{PbCO}_3$ являются в очень сходных кристаллических формах; кислая серно-кислая соль KHSO_4 кристаллизуется в одноклиномерной системе, сходно с по-

левый шпатом KAlSi_3O_8 ; глауберит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$; авгит RSiO_3 ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Mg}$), сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и бура $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ принадлежат не только к одной системе (одноклиномерной), но и представляют сходство комбинаций и близость соответственных углов. Эти и много им подобных случаев могли бы показаться отрицанием правила Гаю и совершенно произвольными (особенно потому, что близость углов и основных форм — понятие относительное), если бы не было других случаев, где с подобием форм связана близость свойств и ясное отношение в изменении состава. Так, например, во многих пироксенах и амфиболах, содержащих только кремнезем и окислы магниевые (MgO , CaO , FeO , MnO), часто находят глинозем Al_2O_3 и воду H_2O . Такие случаи Шерер, Герман и многие другие пытались объяснить полимерным изоморфизмом, утверждая, что MgO может замещаться $3\text{H}_2\text{O}$ (например, оливин и змеевик), $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (в амфиболах, тальке) и т. п. Часть случаев этого рода подлежит сомнению, потому что многие из природных минералов, которые служили основанием к установлению полимерного изоморфизма, представляют, по всей вероятности, уже не первоначальный состав, а измененный от влияния растворов, приходивших [611] в прикосновение с ними, а потому относятся к разряду псевдоморфов, то есть ложных кристаллов. Тем не менее, несомненно существование целого ряда природных и искусственных гомеоморфов, отличающихся пайным содержанием воды, кремнезема или какой-либо составной части. Так, Томсен (1874) показал примечательный случай. Хлористые металлы RCl_2 часто кристаллизуются с водою и в них тогда на атом хлора содержится не менее частицы воды. Из разряда $\text{RCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, известнейший представитель есть $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизуется в ромбической системе. У бромистого бария $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и медной соли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ близкие формы. Ту же почти кристаллическую форму ромбической системы имеют KJO_4 , KClO_4 , KMnO_4 , BaSO_4 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{BaC}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (муравьинобариевая соль) и другие. С этим рядом параллелен ряд хлористых металлов, содержащих $\text{RCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, серных солей состава $\text{RSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и муравьиных солей $\text{RC}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Такие соединения одноклиномерной системы обладают близостью форм и отличаются от первого ряда содержанием $2\text{H}_2\text{O}$. Присоединение еще двух паев воды дает также во всех рядах близкие формы одноклиномерной системы, например, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Отсюда видно, что не только $\text{RCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сходно по форме с RSO_4 и $\text{RC}_2\text{H}_2\text{O}_4$, но и их соединения с $2\text{H}_2\text{O}$ и с $4\text{H}_2\text{O}$ представляют близкие формы. Из этих и многих подобных примеров видно, что условия, определяющие данную форму, могут повторяться не только при изоморфной замене, то есть при равном числе атомов в частице, но и при неодинаковом их количестве, когда есть особые, еще необобщенные отношения в составе. Так, между окисью цинка ZnO и глиноземом Al_2O_3 есть близость форм. Оба окисла ромбоэдрической системы и угол между пирамидою и конечною плоскостью у первой $118^\circ, 7'$ у второго $118^\circ, 49'$. Глинозем Al_2O_3 сходен также по форме с SiO_2 и мы увидим, что эти сходства форм сопряжены со сходством неко-

торых свойств. Не мудрено после этого, что в сложной частице кремнеземистого соединения можно заменить иногда SiO^2 при помощи Al^2O^3 , как допускал Шерер. Окислы Cu^2O , MgO , NiO , Fe^3O^4 , CeO^2 кристаллизуются в правильной системе, хотя и составлены в атомном отношении очень различно. *Мариньяк* показал полное сходство форм K^2ZrF^6 с CaCO^3 и даже цирконофтористо-калиевая соль также диморфна, как углеизвестковая. Та же соль изоморфна с R^2NbOF^5 и $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$, где R = щелочному металлу. Между CaCO^3 и K^2ZrF^6 видна эквивалентность, потому что K^2 с Ca , C с Zr , F^6 с O^3 — эквивалентны, а при изоморфизме двух остальных солей, кроме одинаковости содержания щелочного металла, замечается, с одной стороны, одинаковое число атомов, с другой стороны, сходство свойств с K^2ZrF^6 . Простейшим примером того, что сходство форм наступает при сходстве химических превращений даже и без равенства атомного состава — может служить давно известный изоморфизм соответственных соединений калия и аммония: KX и NH^4X . Поэтому дальнейшие успехи всего учения о соотношении между составом и кристаллическими формами наступят только тогда, когда накопится достаточное число фактов, собранных по плану, сообразному с вопросами, здесь представляющимися. Начало этому уже положено. Особенно выдаются здесь труды женеvского ученого *Мариньяка* над кристаллическими формами и составом многих двойных фтористых соединений и работы *Вырубова* для железисто-синеродистых и других соединений.

Уже и ныне есть возможность видеть, что при определенных изменениях состава некоторые углы сохраняются, несмотря на то, что другие подлежат изменению. Такой случай отношения форм замечен был *Лораном* и назван им *гемиморфизмом* (название сбивчивое), когда сходство ограничивается некоторыми углами, и *параморфизмом*, когда формы вообще близки, но принадлежат разным системам. Так, например, ромбоэдр может иметь угол площадей больше или меньше 90° , а потому такие острые и тупые ромбоэдры могут представлять большую близость к кубам. Гаусманит Mn^3O^4 квадратной системы, площади его пирамиды наклонены под углом около 118° , а магнитный железняк Fe^3O^4 , сходный во многом с гаусманитом, является правильными октаэдрами, то есть пирамидальные площадки его наклонены под углом $109^\circ, 28'$. Системы разные, состав сходный и некоторое сходство форм замечается, это и есть пример параморфизма. Гемиморфизм установлен над многими примерами солеобразных или других замещений. Так, *Лоран* показал, а *Гинце* подтвердил (1873), что нафталиновые производные сходного состава гемиморфны. *Никклес* (1849) показал, что серногликолевая соль имеет призму в $125^\circ, 26'$, азотная соль того же основания в $126^\circ, 95'$. Щавелевая соль метиламина имеет угол призмы $131^\circ, 20'$, а фтористоводородная, весьма различная по форме от предшествующей, 132° . *Грот* (1870) старался вообще указать, какой род изменения форм наступает при замене водорода различными другими элементами и группами, и, заметив правильность, — назвал ее *морфотропиею*. Привожу примеры, которые показывают, что морфо-

тропия напоминает гемиморфизм Лорана. Бензол C^6H^6 ромбической системы; оси относятся как $0,891 : 1 : 0,799$. Фенол $C^6H^5(OH)$ и резорсин $C^6H^4(OH)^2$ также ромбической системы, но отношение одной оси изменено. Так, у резорсина $0,910 : 1 : 0,540$, то есть часть кристаллического сложения в одном направлении сохранена, в другом изменилась. Ромбической же системы динитрофенол $C^6H^3(NO^2)^2(OH) = 0,833 : 1 : 0,753$, тринитрофенол (пикриновая кислота) $C^6H^2(NO^2)^3(OH) = 0,937 : 1 : 0,974$ и калиевая соль $= 0,942 : 1 : 1,354$. Здесь отношение первых осей сохранено, то есть, сохранены некоторые углы. Химическая же близость состава упомянутых тел несомненна. Гемиморфизм уподобляет Лоран архитектурному стилю. Так, готические соборы различны во многом, но есть и сходство, выражаемое и в совокупности общих отношений, и в некоторых подробностях, например, в окнах. Очевидно, что для молекулярной ме[612]ханики, составляющей общую задачу многих частей естествознания, должно ждать много плодотворных следствий от дальнейшей разработки сведений и о тех изменениях, какие наступают в кристаллической форме, когда состав тела подвергается известному изменению, а потому считаю полезным для молодых ученых, ищущих предмета для самостоятельных научных работ, указать здесь на обширное поле для работ, представляемое соотношением между формами и составом. Геометрическая правильность и своеобразная красота кристаллических образований придают немалую привлекательность исследованиям этого рода.

[402] Формы химических соединений еще более сложные, чем RX^7 и RX^8 , столь ясно выражающиеся в кристаллогидратах, двойных солях и т. п. соединениях, хотя могут быть рассматриваемы, как самостоятельные, но понимаются проще всего, при современном запасе знаний, как сочетания целых частиц, которым нет соответственных двойных соединений, содержащих один атом элементов R и много атомов других элементов RX^n . Вышеуказанные формы от RX до RX^8 исчерпывают случаи прямых сочетаний атомов и форма $MgSO^4 \cdot 7H^2O$ — без насилования ныне известных фактов не может быть произведена прямо от форм MgX^n или SX^n , тогда как форма $MgSO^4$ отвечает как типу магниевых соединений MgX^2 , так и типу соединения серы SO^2X^2 , или, общее, SX^6 , где X^2 заменены $(OH)^2$, с заменой здесь H^2 атомом Mg , заменяющим всегда H^2 . Однако нельзя не заметить, что натровые кристаллогидраты часто содержат $10H^2O$, магнезиальные 6 и $7H^2O$, что платиновым двойным солям свойствен тип PtM^2X^6 и т. п. При дальнейшей разработке сведений о кристаллогидратах, двойных солях, сплавах, растворах и т. п. в химическом смысле слабых соединениях (то есть легко разрушаемых слабыми химическими влияниями), вероятно, возможно будет иметь для них полное обобщение. Долго предметы эти изучались только попутно или случайно, сведения о них неполны, лишены систематичности, а потому и обобщений для них ныне существует мало. Еще недавно было время Жерара, когда признавались только три типа: RX , RX^2 и RX^3 , затем прибавлен тип RX^4

(а именно, Купером, Кекуле, Бутлеровым и др.), преимущественно для обобщения сведений об углеродистых соединениях. И этими типами довольствуются до сих пор многие, производя от них высшие формы, например, RX^5 из RX^3 , как, например, $POCl^3$ из PCl^3 , но ныне пришло время ясно видеть, что формы RX , RX^2 , RX^3 и RX^4 всего разнообразия явлений не исчерпывают. Поворот стал виден, когда Вюрц показал, что PCl^5 не есть соединение частиц $PCl^3 + Cl^2$, хотя и может на две частицы распадаться, а есть цельная, могущая переходить в пар частица PCl^5 , как PF^5 , как SiF^4 . Время же признания форм еще высших, чем RX^8 , по моему мнению, впереди, но оно придает, как ныне уже очевидно, что кристаллогидрат щавелевой кислоты можно и должно относить к типу CN^4 ; или, в частности, к типу этана C^2H^6 , в котором все атомы водорода заменены остатком воды: $C^2H^2O^4 2H^2O = C^2(OH)^6$.

[403] Во многих случаях, если перекись элемента происходит в присутствии воды и если вода удерживается, нельзя даже решить, содержится ли кислород в перекиси иного элемента или в перекиси водорода. Так, например, молибден дает высший окисел MoO^3 и он образует гидрат перекиси $Mo^2H^2O^8 = Mo^2O^7H^2O$. Можно полагать, однако, что это есть соединение перекиси молибдена с перекисью водорода: $Mo^2H^2O^8 = 2MoO^3 + H^2O^2$, так как для перекиси водорода известны ее соединения, например с BaO^2 и др. (гл. 4).

Несомненно, что сходственные элементы очень часто дают и сходные перекиси и изучение перекисей, как показали исследования Пиччини, Меликова, Писаржевского и др., укрепляет периодическую систему элементов. Но здесь еще не полон фактический материал и еще мало прямых отношений к коренным свойствам элементов, а потому общая система перекисей, по моему мнению, составляет дело будущего.

[404] Аналогия в форме соединений галоидов отчасти нарушается для фтора, который легче, чем Cl , дает высшие формы, подобные кислородным, так, например, с серою он образует SF^6 (гл. 20), с иодом IF^5 , чего не дает хлор. *Пятифтористый иод* получен Муассаном (1902 г.) прямым действием фтора на иод в виде бесцветной жидкости, застыв. при $+8^\circ$, кипящ. при 97° без разложения и разлаг. около 500° , притягивающей сильно влагу воздуха и вообще обладающей примечательнейшими реакциями.

[405] В таком виде, в каком изложены здесь периодический закон и периодическая система элементов, они явились в первом издании этого сочинения, начатом мною в 1868 году и оконченном в 1871 году. Излагая совокупность сведений об элементах, мне пришлось много вдумываться в их взаимные отношения. В начале 1869 г. я разослал многим химикам на отдельном листке «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве»[⊙], а в мартовском заседании 1869 года сообщил Русскому Химическому Обществу «О соотношении свойств с атомным весом элементов». Сказанное в этой статье сведено было тогда же мною в следующие заключения: «1) Элементы, расположенные по»

величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств. 2) Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs). 3) Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует так называемой атомности их. 4) Распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес, а все элементы с малыми атомными весами характеризуются резкостью свойств. Они поэтому суть типические элементы. 5) Величина атомного веса определяет характер [613] элемента. 6) Должно ждать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с паям 65—75. 7) Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналоги. Так, пай Те должен быть не 128, а 123—126. 8) Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атома».⊙

Вся периодическая законность включена в этих строках. В ряде последующих (1870—72 г.) статей (например, в сообщениях Русскому Химическому Обществу, Московскому съезду естествоиспытателей, Петербургской Академии и в Анналах Либиха)⊙ о том же предмете даются мною лишь приложения тех же начал, оправдавшихся затем трудами Роско, Карпелли, Торпе и др. в Англии, Раммельсберга (по отношению к церию и урану), Л. Мейера (по отношению к уд. объемам элементов), Циммермана (по отношению к урану), более всех Кл. Вилккера (открывшего германий и показавшего его тождество с эка-силицием) и др. — в Германии, Лекок де Боабодрана во Франции (открытие галлия=эка-алюминию), в Швеции — Клеве (по отношению к атомным весам церитовых металлов), Нильсона (открывшего скандий=экабору) и Нильсона и Петерсона (определивших плотность пара BeCl_2), Пражского профессора Браунера (исследовавшего Се и определившего пай Те) и Пиччини в Италии.

Считаю необходимым сказать, что в своем построении периодической системы элементов я пользовался трудами прежних исследователей: Дюма, Гладстона, Петтенкофера, Кремерса и Ленссена — об атомных весах сходных элементов, но мне были не известны труды, предшествовавшие моим: de Chancourtois (vis tellurique или спираль элементов по их свойствам и эквивалентам) во Франции и J. Newlands (Law of octaves, например, H, F, Cl, Co, Br, Pd, J, Pt образуют первую октаву, а последнюю O, S, Fe, Se, Ru, Te, Au, Th) в Англии, хотя в этих трудах видны некоторые зародыши периодического закона. Что же касается до исследований профессора Лотара Мейера, касающихся периодического закона, то, судя по самому способу изложения первой его статьи (Lieb. Ann. Suppl. VII 1870—354), в самом начале которой цитирован реферат вышесказанного моего исследования 1869 года, очевидно, что периодический закон был взят им в том виде, как он дан мною.

В заключение этой исторической заметки считаю полезным сказать, что нет ни одного сколько-либо общего закона природы, который бы основался сразу;

всегда его утверждению предшествует много предчувствий, а признание закона наступает не тогда, когда зародилась первая о нем мысль, даже не тогда, когда он вполне сознает во всем его значении, а лишь по утверждении его следствий — опытами, которые естествоиспытатели должны признавать высшею инстанциею своих соображений и мнений. Поэтому, с своей стороны, я считаю Роско, де-Бао-бодрана, Нильсона, Вилклера, Браунера, Карнелли, Торпе и др., оправдавших применимость периодического закона к химической действительности, истинными утвердителями периодического закона,[©] которого дальнейшее развитие ждет еще много новых деятелей.

В таблицах, помещенных в начале книги, атомным весам приданы те величины, которые выведены для них на основании учения об этом предмете, изложенного в гл. 7-й, и которые соответствуют совокупности существующих ныне (1905 г.) сведений об этом предмете, считая — условно-атомный вес кислорода=16. Но во многих местах книги, ради сокращения и простоты, дроби отброшены, например, принят $H=1$, а не 1,008, $Na=23$, а не 23,05 и т. д., тем более, что эти дроби, хорошо известные для нек. элементов (например, H , Na , Cl и т. п.) для большинства элементов не достоверны или сомнительны. В этом последнем случае и в основных таблицах даны атомные веса без дробей, например, $Co=59$, $J=127$.

[406] При установлении периодической системы (1869 г.) не только не были известны аргон и его аналоги, не способные к каким-либо обычным формам соединений, но и не было повода подозревать возможность существования подобных элементов. Ныне, когда известна целая их группа: He , Ne , Ar , Kr и Xe , и когда стало очевидным, что у них столь же много общего, как в группе щелочных металлов или у галлоидов, надо было признать, что они также между собою близки, как эти последние. Это было своего рода испытанием теоретической стороны периодического закона, вроде того испытания, которое ему дано было помещением бериллия в число элементов II-й, а не III-ей группы. Как это последнее испытание выдержано было с успехом (так как окиси бериллия должно приписать состав окислов II группы, что требовал закон), так периодическая законность, ни мало не нарушаясь, оказалась удовлетворяющею и аргонным элементам, как объяснено в гл. 5-й, дополн. 166. Эти элементы, по величине их атомных весов, заняли точное место между галлоидами и щелочными металлами, как показал Рамзай в 1900 г. Из этих элементов необходимо образовать свою особую *нулевую группу*, которую прежде всех в 1900 г. признал Еррера в Бельгии. Считаю здесь полезным присовокупить, что, прямо судя по неспособности к соединениям элементов нулевой группы, аналогов аргона должно поставить раньше элементов I группы и по духу периодической системы ждать для них меньшего атомного веса, чем для щелочных металлов. Это так и оказалось, а если так, то это обстоятельство, с одной стороны, служит подтверждением правильности период. начал, а с другой стороны, ясно показывает отношение аналогов аргона к другим, ранее извест-

ным элементам. Вследствие этого можно разбираемые начала прилагать еще шире, чем ранее, и ждать элементов нулевого ряда с атомными весами, гораздо меньшими, чем у водорода. Таким образом, можно полагать, что в ряде 1-м перед водородом существует элемент нулевой группы с [614] атомным весом 0,4 (быть может это короний Юнга), а в ряде нулевом в нулевой группе — предельного элемента с ничтожно малым атомным весом, не способного к химическим взаимодействиям и обладающего вследствие того чрезвычайно быстрым собственным частичным (газовым) движением. Эти свойства, быть может, должно приписать атомам всепроницающего мирового эфира. Мысль об этом указана мною в предисловии к этому изданию и в русской журнальной статье 1902 г. ©

Статья эта, к немалому моему удивлению, явилась и в переводах на многие языки, например, на английский и не только особою брошюрою (*An attempt towards a chemical conception of the ether*, 1894), но и в приложении к 5-му изданию перевода «Основы химии», сделанному Г. Каменским и изданному фирмой Longmans Green and Co (*The principles of Chemistry by D. Mendeléeff*, 1905). Появление этих переводов, а особенно, потребность в новом третьем издании на английском языке всей моей книги, чрезвычайно трогает мое приверженное отношение к нашей науке и составляет такое нравственное вознаграждение за мою истекающую деятельность, какого я вовсе не смел ожидать. Мне кажется поучительным внимание, оказываемое произведением моих научных мыслей, преимущественно с той точки зрения, что я всецело придерживаюсь таких реальных научных начал, которые вовсе чужды двух, по-видимому, господствующих в последнее время течений в стороны: утилитарного материализма и классического спиритуализма, стремящегося и дух свести к видам физико-механической энергии. Не по эклектизму, а по сознанию, почерпнутому в изучении наук о природе, держусь я той «золотой середины», которая признает реальную невозможность найти «начало всех начал» и побуждает сознать, что наука не может отличать сразу всего, а принуждена лишь скромно, ступень за ступенью, подниматься в недоступную высь, где индивидуально-частное примиряется с непознаваемым общим. Если бы то скромно-реальное направление научного мышления, которого я держусь, и думаю, что с немалым соимом других ученых — взяло опять верх над горделивою уверенностью, с которою ныне часто приходится встречаться, то — по моему крайнему разумению — не только успехи науки ускорились бы, но и стало бы просто легче жить, руководясь добытым, но не останавливаясь перед трудностями, возникающими при стремлении постепенно подняться еще выше и проникнуть еще дальше.

Признание существования мирового (или светового) эфира, как вещества, наполняющего до конца всю вселенную и проникающего все вещества, вызвано прежде всего с блистательно оправдавшим допущением объяснения причины света при помощи поперечных колебаний этого всепроницающего упругого вещества, что подробно рассматривается физикою. Сближение, даже некоторое отоже-

ствление (Максвель), световых явлений с электрическими, хотя по видимости многое изменило в существовавших представлениях, оправдавшись в опытах Герца, воспроизводимых в беспроводном телеграфе, во всяком случае лишь окончательно утвердило колебательную гипотезу света, тем более, что опыт показал одинаковость скорости распространения (волн) света и электро-магнитной индукции или колебательных разрядов лейденской банки, хотя волны колебания в этом последнем случае могут достигать длины метра, световые же волны имеют длину волны лишь от 300 до 800 миллионных долей миллиметра. Таким образом в естествознании уже в течение около ста лет укрепилось понятие о воображаемой, упругой и все проникающей среде, т. е. о веществе мирового эфира. Без него была бы совершенно непонятною передача энергии от солнца и прочих светил. Вещество это считается невесомым лишь потому, что нет никаких способов освободить от него хотя малую долю пространства — эфир проникает всякие стенки. Это подобно тому, что воздух нельзя взвесить, не освободив от него какой-либо сосуд, а воду нельзя весить в решетке. Если мировой эфир упруг и способен колебаться, то уже из этого одного следует думать, что он весом (хотя его нельзя взвешивать), т. е. материален, как обычные газы. Если же так, то естественнее всего приписывать эфиру свойства, сходные с аргоновыми газами, потому что эти последние не вступают в химическое взаимодействие ни с чем, а мировой эфир, все тела проникая, тоже, очевидно, на них химически не действует; притом гелий оказался уже способным при нагревании проникать даже чрез кварц. Если атомный вес эфира, как аналога аргона и гелия, назовем x (считая $H=1$), то плотность будет $x/2$, потому что в частице надо предполагать и для него лишь один атом. Если же так, то квадрат скорости v собственного движения частиц эфира будет, судя по общепризнанной и опытами с диффузией оправданной кинетической теории газов (см. доп. 63), превосходить квадрат скорости частиц водорода, во сколько плотность водорода превосходит плотность эфира, при равных температурах. Температуру небесного или мирового пространства ныне нельзя считать, по всему, что известно, ниже — 100° , вероятно даже около — 60° , а приняв среднее — 80° при этой температуре, средняя скорость собственного движения частиц водорода близка к 1550 метр. в секунду, а потому:

$$v^2 : 1550^2 = 1 : x/2,$$

т. е.

$$x = 4\,800\,000/v^2.$$

Для того, чтобы частицы (атомы) эфира могли наполнять (составлять атмосферу) небесного пространства, скорость их v , очевидно, должна быть столь велика, чтобы, преодолев притяжение всяких небесных светил, они могли вырываться из сферы их притяжения, подобно тому как тела, брошенные вверх с земли, могут, оторвавшись от земли, взлететь в небесное пространство лишь

тогда, когда их скорость более 11 200 [615] метров в секунду, судя по соображениям Аналитической механики. Из того, что масса солнца в 325 000 раз более массы земли, а радиус в 109,5 раз более земного, на тех же началах рассчитывается, с достоверностью, что для преодоления солнечного притяжения скорость должна достигать 608 300 м. в сек.

Если бы представить звезду такой же средней плотности, как у солнца, но в 50 раз его превосходящую по массе, то для того, чтобы вырваться из сферы притяжения такого светила, тело или частицы должны были бы обладать огромною скоростью, около 2 240 000 метров в секунду. Но такие звезды, в 50 раз по массе превосходящие наше солнце, едва ли не составляют крайний предел массы светил, потому что многочисленные наблюдения над собственными движениями двойных звезд показывают, что масса большинства их или меньше солнечной, или превосходит ее лишь в небольшое число раз, и только наш известный астроном Белопольский (1898 г.) для γ Virginis определил общую массу в 32,7 раза превосходящую солнце. А так как яркость обеих звезд (двойной звезды) одинакова, то можно думать, что нет отдельных звезд, превосходящих солнце даже в 30 раз, а тем более в 50 раз. Поэтому можно полагать, что v для частиц эфира недалеко (но не меньше) 2 000 000 м. в сек., а отсюда, если эфир считать элементарным газом, сходным с аргоном, его атомный вес (принимая $H=1$) x недалек от 0,000001. Указанным путем, хотя и чисто гипотетически, объясняются некоторые качества мирового эфира, особенно же его везде присутствие, все проникание и невозможность опытного его уединения. Можно при этом предполагать, что среда мирового эфира, как наша атмосфера, содержит не один, а разные газы в смеси, но такая и вся вышеизложенная гипотеза еще доныне не вызывается с настоятельною потребностью и приведены мною здесь лишь для того, чтобы показать возможность понемногу освещать с реальной точки зрения те громадные области неизвестного, которые предстоит так или иначе если не постичь, то помирить с окружающими нас явлениями и принимаемыми предположениями, не создавая каждый раз совершенно новых понятий, подобных, например, представлению об эфире, как материи совершенно невесомой, но упругой. На мой личный взгляд (а в свободном деле научного миросозерцания ничего иного и нет, кроме более или менее личных взглядов, потому что нет сдерживающего руководства опытом), все познается сознанием, т. е. духовно, и только в этом смысле может быть речь об единстве, помимо же того дух, движение (энергия) и вещество (материя) сколько-либо постигаются только не сливаемые, в отдельности, как время и пространство. Когда идет речь о веществе — первое всего рождаются вопросы о его весомости и химической природе, и вышеизложенные соображения о веществе мирового эфира назначаются только для предположительного ответа на указанные вопросы. Такой путь мне представляется согласным со всею историею реальных знаний. Подробнее об этом предмете я говорю в брошюре: «Попытка химического понимания мирового эфира», напечатанной в 1905 г. ©

[407] Кроме расположения элементов: а) в последовательном порядке по величине их атомного веса, с указанием их аналогий при помощи означения тех или других свойств элементов (например, способности их давать те или иные формы соединений), (что сделано в таблице, помещенной в конце гл. 15), б) расположения их по периодам (как сделано в начале книги, после предисловия)© и с) по группам и рядам или малым периодам (как сделано там же), мне известны следующие способы выражения периодической зависимости элементов: 1) **В плоскости по прямоугольным координатным осям.** По оси абсцисс откладывают атомные веса, а ординатами выражают свойства, например, удельные объемы или температуры плавления и т. п. Способ этот, представляя наглядность, имеет ту теоретическую невыгоду, что не указывает вовсе на существование в каждом периоде ограниченного и определенного числа элементов. Ничто при таком способе передачи периодической законности не указывает на то, что между Mg и Al не может быть еще элемента с атомным весом, например 25, с атомным объемом 13 и вообще со свойствами, средними между Mg и Al. Действительный периодический© закон не отвечает последовательному изменению свойств с последовательным изменением атомного веса, словом, он не выражает функцию непрерывную, а как закон чисто химический, исходящий из понятия об атомах, соединяющихся в кратных отношениях, разрывно (а не сплошно) и кратно; как такой закон, он **прежде всего** опирается на формы соединений; их немного, они арифметически просты и **повторяются**, они переходов непрерывных не представляют и в каждом периоде содержится лишь определенное число членов. По этой причине между Mg, дающим MgX^2 , и Al, образующим AlX^3 , не может быть еще никаких элементов, есть разрыв сплошности — по закону кратных отношений. Периодический закон поэтому следует выражать не геометрическими линиями, всегда подразумевающими сплошность, а вроде того, как поступают в теории чисел — прерывно. По этим соображениям, я никогда не выражал и выражать не буду периодических отношений элементов никакими геометрическими фигурами. 2) **В плоскости спиралью.** От центра откладывают радиусы, пропорциональные величинам атомных весов, и располагают сходные элементы на одном радиусе в точках пересечения со спиралью. Способ этот, примененный de Chancourtois, Baumgauer, E. Nuth, H. Erdmann и др., имеет многие недостатки предшествующего, хотя и устраняет неопределенность числа элементов в периоде. В способе этом должно видеть только простое стремление свести сложные отношения к простому фигуральному их изображению по[616]тому, что число радиусов и законность спирали ничем не обуславливаются. 3) **По линиям атомностей**, проведенных параллельно, как у Reynolds и Rew. S. Haughton, или, наклонно, как у Crookes, направо и налево от оси, по которой считаются величины атомных весов, откладываются точки элементов, на одну сторону члены четных рядов (парамагнитные, как O, K, Fe), а на другую члены — нечетных (диамагнитные, как S, Cl, Zn, Hg). Соединение таких точек дает периодическую кривую, уподобляемую Круксом

качанию маятника, а по Haughton представляющую кубическую кривую. Способ этот был бы очень наглядным, если бы не требовал того, чтобы, например, сера считалась двуатомною, а марганец одноатомным, хотя в этих формах тот и другой элементы не дают прочных производных и хотя для одного принято в основание низшее возможное соединение SX^2 , а для другого наивысшее, потому что Mn можно отнести к числу одноатомных элементов только по аналогии $KMnO^4$ с $KClO^4$. Притом у Reynolds и Crookes H, Fe, Ni, Co и др. помещаются вне осей атомности, а уран совершенно без всякого основания считается двуатомным.

4) По поверхностям вращения в точках пересечения с определенными другими поверхностями старается распределить элементы, для выражения их периодической зависимости, г. Рапцев, как он сообщил о том в Русском Химическом Обществе, но попытка эта, по-видимому не лишняя интереса, до сих пор не явилась в печати.

5) Показательными и другими функциями в целых числах, например, E. J. Mills (1886) функцией: $A = 15n - 15 (0,9375)^t$ старается выразить все величины атомных весов, изменяя n и t , как целые числа. Например, для кислорода $n=2$, $t=1$, откуда $A=15,94$, для сурьмы $n=9$, $t=0$, откуда $A=120$ и т. д. n изменяется от 1 до 16, а t от 0 до 59. Аналогии при этом едва выступают, например, для Cl величины n и t суть 3 и 7, для Br 6 и 6, для J 9 и 9, для K 3 и 14, для Rb 6 и 18, для Cs 9 и 20, но некоторые правильности, по-видимому, воспроизводятся. Наиболее полную попытку в том же духе сделал J. H. Vincent (1902), выражающий все атомные веса W равенством: $W = N^{1,21}$, где N представляет ряд целых чисел от $N=1$ для водорода до $N=92$ для урана. Периодичность при этом почти скрывается. Однако это интересно и тем хорошо, что между атомными весами очевидны скачки, как между целыми числами. © То же относится к старанию г. Шенрока (Нижний Новгород, 1896) найти гармоническую или иную функцию, отвечающую атомным весам и сходствам элементов. Например, $A + 20 \log A = 3n + 34$ дает атомные веса A для $C=12,24$, при $n=0$, $N=14,05$, при $n=1$, $O=15,95$ при $n=2$, $Mg=24,29$ при $n=6$ и т. д.

6) Тригонометрическими функциями всего естественнее пытаться выразить зависимость свойств простых тел от атомных их весов, потому что зависимость эта периодическая, как и функция тригонометрических линий, а потому Ridberg в Швеции (1885), Ф. Флавицкий в Казани (1887) и др. применили подобные выражения, и этот прием должно было бы считать достойным разработки, если бы при нем как-либо выразить отсутствие переходных элементов, например между Mg и Al, что составляет, по существу, важнейшую сторону предмета.

7) Попытку в этом последнем направлении составляет исследование Б. Н. Чичерина (1888), рассмотревшего лишь отношение между объемами атома щелочных металлов: $v = A (2 - 0,0428 A \cdot n)$, где A есть атомный вес, а $n=1$ для Li и Na, для K $=\frac{4}{8}$, Rb $=\frac{3}{8}$ и для Cs $=\frac{2}{8}$. Попытка эта представляет несколько интересных сближений, но она ничего не дает для веса атомов, и в ней исходом служат удельные веса металлов при определенной температуре, а они изменяются даже от механических влияний.

8) L. Hugo (1884) попытался согласо-

вать атомные веса Li, Na, K, Rb и Cs с геометрическими фигурами, например, Li=7 представляет центральный атом — 1 и 6 атомов на 6-ти вершинах октаэдра; Na получился, прилагая на каждую грань октаэдра по 2 таких же атома и т. д. Подобные приемы едва ли вносят что-либо новое в запас сведений о весе атомов сходных элементов.

Из сделанного обзора видно, что существующее стремление графически изобразить периодичность элементов и выразить точной функцией атомные веса — до сих пор не привело к надежным результатам, притом ясно, что более всего обещают успеха попытки выразить изменение атомных весов функциями, подобными тем, какие выше указаны под знаком 5, при подстановке ряда целых чисел, так как тогда получаем разрывность или скачки, отвечающие природе элементов. В этом отношении наиболее прямо пошел к делу Армстронг (1902 г.), выразив вес атомов рядом целых чисел — без дробей, но его прием не приводит ни к каким следствиям, дополняющим то, что дала уже периодическая система.

Заметим еще, что множество явлений природы представляют зависимость периодического свойства; так, смена явлений и колебания всякого рода по дням и годам представляют перемены периодического свойства в зависимости от времени и пространства. В обычных периодических функциях одна переменная изменяется непрерывно, а другая возрастает для того, чтобы начать затем период уменьшения и, дойдя до его предела, опять начать возрастать. В периодической функции элементов дело идет иначе: здесь масса элементов не возрастает непрерывно, и все переходы совершаются скачками, как от Mg к Al. Так, эквивалентность или атомность прямо перескакивает с 1 на 2, на 3 и т. д. — без переходов. И, по моему мнению, эти-то свойства и суть важнейшие, их периодичность и составляет сущность периодического закона. Он выражает свойства элементов, а не простых тел. Свойства простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов только [617] потому, что свойства простых и сложных тел сами составляют результат свойств элементов, их образующих. Объяснить и выразить периодический закон — значит объяснить и выразить причину закона кратных отношений, различия элементов и изменения их атомности и в то же время понять, что такое масса и тяготение. Ныне это преждевременно, по всеобщему сознанию. Но подобно тому, как, не зная причины тяготения, можно пользоваться закопом тяготения, так можно пользоваться для химических целей законами, открытыми химиею, не имея объяснения их причины. Вышеуказанная своеобразность химических законов, касающихся определенных соединений и атомных весов, заставляет думать, что для обстоятельного их толкования еще не наступило время, и я думаю, что оно не наступит ранее уяснения таких первичных законов естествознания, каковы законы тяготения.

Здесь уместно остановить внимание на том многостороннем соответствии между неразлагаемыми элементами и сложными углеродистыми радикалами, которое давно (Петтенкофер, Дюма и др.) выставляется на вид, в 1886 г. вновь

разобрано Карнелли, своеобразнее же всего (в 1883 г.) доктором *Пелопидасом* по началам периодической системы. Пелопидас сравнивает ряд, содержащий 8 углеводородных радикалов C^nH^{2n+1} , C^nH^{2n} . . ., например, C^6H^{13} , C^6H^{12} , C^6H^{11} , C^6H^{10} , C^6H^9 , C^6H^8 , C^6H^7 и C^6H^6 , с рядом элементов, располагающихся в 8-ми группах. Подобие особенно ясно по способности C^nH^{2n+1} соединяться, достигая предела, с X, а в следующих членах с X^2 , X^3 . . ., X^8 , особенно потому, что засим идет радикал ароматический, C^6H^5 , в котором, как общеизвестно, опять много свойств таких же, как в радикале C^6H^{13} предельном, а именно опять является способность образовывать одноатомные соединения C^6H^5X . В способности указанных радикалов давать соответственные группам кислородные соединения, приближающиеся постепенно к кислотам, Пелопидас указывает подтверждение параллелизма. Так, углеводородные остатки I-й группы, например, C^6H^{13} или C^6H^5 , дают окиси вида R^2O и гидраты RHO — как щелочные металлы, а в III группе образуют окислы вида R^2O^3 и гидраты $ROOH$, например, из ряда CH^3 соответственным соединением III группы будет окись $(CH)^2O^3$ или $C^2H^2O^3$, то есть муравьиный ангидрид, а гидрат CHO^2H есть муравьиная кислота. В VI группе при содержании C^2 окись RO^3 будет C^2O^3 , гидрат $C^2H^2O^4$, то есть также двуосновная кислота — щавелевая, как между минеральными серная. По отношению к этому примечательному параллелизму должно заметить, что в элементах при переходе к соседним членам, обладающим высшею атомностию, вес атома возрастает, здесь же уменьшается, но по всему должно видеть, что периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого и причину — ныне еще нет средства охватить, а так как во всеобщем признании периодический закон живет всего лишь недавно, то дальнейших разъяснений должно ждать только от разнообразных попыток, относящихся к этому предмету.

[408] Обобщаемые периодическим законом водородные соединения элементов суть те, которым соответствуют металлоорганические соединения и сами они летучи или газообразны. Другими признаками отличаются водородные соединения, подобные NaN , BaH^2 и т. п. В них (см. конец прошлой главы) видна систематическая стройность, но их очевидно не должно смешивать с обычными водородными соединениями, как перекиси с солеобразными окислами. Притом подобные водородные соединения, как перекиси, лишь недавно начали изучаться и мало исследованы.

[409] Отношение между величинами атомных весов, особенно же разность $= 16$, замечена была в 50-х и 60-х годах Дюма, Петтенкофером, Л. Мейером и др. Так, например, Лотар Мейер в 1864 г., вслед за Дюма и др., сопоставляет 4-атомные C, Si, 3-х-атомные N, P, As, Sb, Bi, 2-атомные O, S, Se, Te, 1-атомные F, Cl, Br, I и металлы Li, Na, K, Rb, Cs, Tl. В замечаниях этого рода должно видеть один из зародышей периодического закона. После его установки, предмет этот наиболее полно разрабатывал Ридберг, который приметил периодичность

в изменении разностей между атомными весами двух соседних элементов и отношение ее к атомности (см. дополн. 376). А. Базаров (1887) исследовал тот же предмет, взяв не арифметические разности соседних и аналогических элементов, а отношение их атомных весов, и также заметил, что, по мере возрастания атомных весов, это отношение попеременно то увеличивается, то уменьшается.

[410] Законы природы исключений не терпят и этим явно отличаются от правил и правильностей, подобных; например, грамматическим и др. людским изобретениям, приемам и отношениям. Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и не ожидаемых, и оправдания тех следствий в опытной проверке. Поэтому-то, увидев периодический закон, я с своей стороны (1869—1871) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать—верен он или нет. — К числу их относится предсказание свойств неоткрытых элементов и исправление атомных весов многих, мало в то время обследованных элементов. Так, например, уран считался трехатомным $U=120$, но в этом виде не отвечал периодическому закону, я предложил удвоить его вес атома $U=240$, и наблюдения Роско, Циммермана и др. оправдали это изменение (гл. 21). То же было с церием (гл. 17), которого вес атома необходимо было изменить, по смыслу периодического закона, а потому я определил его теплотемкость (мое число оправдалось новыми определениями Гиллебранда), исправил некоторые формулы цериевых соединений, и наблюдения Раммельсберга, Браунера, Клеве и др. оправдали предложенное изменение. Надобно что-либо одно — или считать периодический закон верным до конца [618] и составляющим новое орудие химических знаний, или его отвергнуть. Признавая путь опыта единственно верным, я сам проверял, что мог, и дал в руки всем возможность проверять или отвергать закон и не думал, как Л. Мейер (Lieb. Ann. 1870. Erg. B. VII, p. 364), писавший о периодическом законе, что «Es wurde voreilig sein, auf so unsichere Anhaltspunkte in eine Aenderung der bisher angenommenen Atomgewichte vorzunehmen» («было бы поспешно изменять донныне принятые атомные веса на основании столь непрочного исходного пункта»). По моему мнению, следовало новую точку опоры, представляемую периодическим законом, или утвердить, или отвергнуть, а опыт ее везде оправдал, где ни прилагались к тому усилия. Без такого способа испытания не может утвердиться ни один закон природы. Ни de Chancourtois, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Newlands, которого выставляют англичане, ни L. Meyer, которого цитировали иные, как основателя периодического закона — не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять «принятые веса атомов» и вообще считать периодический закон новым, строго установленным законом природы, могущим охватывать еще доселе необобщенные факты, как это сделано мною с самого начала (1869).

Писавши в 1871 г. статью о приложении периодического закона к определению свойств еще не открытых элементов,[©] я не думал, что доживу до оправдания

этого следствия периодического закона, но действительность ответила иначе. Описаны были мною три элемента: экабор, экаалюминий и экасилиций, и не прошло 20 лет, как я имел уже величайшую радость видеть все три открытыми и получившими свои имена от тех трёх стран, где найдены редкие минералы, их содержащие, и где сделано их открытие: Галлия, Скандия и Германия. Л. де-Боабодрана, Нильсона и Вилклера, их открывших, я, с своей стороны, считаю истинными укрепителями периодического закона. Без них он не был бы признан в такой мере, как это случилось ныне. В такой же мере я считаю Рамзая утвердителем справедливости периодического закона, так как он открыл He, Ne, Ar, Kr и Xe, определил их атомные веса, и эти числа вполне подходят к требованиям периодической системы элементов.

[411] Над примером индия покажем сущность приема, дающего возможность по величине эквивалента (по количественному составу) узнать число эквивалентов, образующих атом или атомность элемента. Эквивалент индия по водороду в его окиси есть 37,7, то есть если изобразить состав ее, как состав воды, то $In=37,7$ и окись индия In^2O . За атомный вес индия, встречающегося с цинком, принимали двойной эквивалент, то есть считали индий двуэквивалентным элементом и $In=2 \times 37,7=75,4$. Если бы индий образовал лишь окисел RO , то его должно было бы поместить во II-ю группу. Но при этом допущении не оказывалось места для индия в системе элементов, потому что места $II-5=Zn=65$ и $II-6=Sr=87$ были заняты элементами уже известными, и элемент с атомным весом 75 не мог быть по периодической системе элементов двуэквивалентным. Так как ни плотность паров, ни теплоемкость металла, ни даже изоморфизм (соли индия очень трудно кристаллизуются) соединений индия не были известны, то не было основания придавать индию значение двуэквивалентного металла. А потому можно было считать его за 3-х, 4-х и т. д. эквивалентный. Считая его 3-х-эквивалентным, должно было принять $In=3 \times 37,7=113$. Тогда окиси должно было придать состав In^2O^3 , а солям индия — состав InX^3 . При этом тотчас открывалось индию место в системе, а именно, в III-ей группе, в 7-м ряду между $Cd=112$ и $Sn=118$, как аналогу Al или диалюминию (двн=2 по санскритски). Все свойства, наблюдаемые у индия, отвечают этому месту, например, плотности $Cd=8,6$; $In=7,4$; $Sn=7,2$, основные свойства окисей CdO , In^2O^3 , SnO^2 последовательно изменяются, так что свойства In^2O^3 занимают среднее место между свойствами CdO и SnO^2 или Cd^2O^2 и Sn^2O^4 . Принадлежность индия к III группе подтвердилась определением теплоемкости металла, сделанным независимо Бунзеном (0,057) и мною (0,055), а также тем, что индий дает квасцы, как и алюминий, принадлежащий к этой же группе. Подобного же рода соображения заставляли считать атомный вес Ti близким к 48, а не к 52, как показывали многие прежние анализы. И эта поправка фактических данных, на основании закона сделанная, оправдалась уже в настоящее время, потому что Торпе для титана нашел при тщательных опытах именно такой атомный вес, какой предвиделся периодическим законом.

То же повторилось в платиновых металлах. Несмотря на то, что прежние анализы давали $\text{Os}=199,7$, $\text{Ir}=198$ и $\text{Pt}=197$, на основании периодического закона должно было, как я и сделал уже в 1871 году, считать, что величина атомного веса возрастает от Os к Pt и Au, а не уменьшается. Многие исследования, особенно Зейберта, вполне оправдали и это предвидение, на законе основанное. Так истинный закон природы предупреждает факт, угадывает число, дает обладание природою, заставляет улучшать методы наблюдения и т. п.

Меня неоднократно спрашивали: «на основании чего, исходя из какой мысли — найден был мною и защищаем периодический закон?» Приведу здесь свой посильный ответ.

По существу мы не знаем, что такое вещество. Древние философы-диамисты и некоторые из современных спиритуалистов, а между ними спириты или медиумы, вдумываясь в этот предмет и сознавая, что наше понятие о веществе возрождается от ощущений, производимых явлениями, силами и движениями, почти вовсе не признавали самостоятельности вещества, или хотели до такой степени его подчинить понятию о силе (энергии), что допускали образование вещества при помощи сил, хотя не допускают обратного. Мысль, остающаяся без опор в исто[619]рии знания, вольна блуждать в подобных свободных областях — сколько и куда ей угодно и может поэтому возвращаться к тому, что представлялось ей в колыбели наук; я далек от того, чтобы осудить такие мысли с какой бы то ни было стороны; они дело личных симпатий и вкусов, о которых не спорят. Но моя личная мысль, во все времена, которые помню, заглядывая в указанную область, всегда без всякого колебания, останавливалась на том, что вещество, силу и дух, мы бессильны понимать в их существе в раздельности, что мы можем их изучать в проявлениях, где они неизбежно сочетаны, и что в них, кроме присущей им вечности, есть свои — постижимые — общие самобытные признаки или свойства, которые и следует изучать на все лады. Посвятив свои силы изучению вещества, я вижу в нем два таких признака или свойства: массу, занимающую пространство и проявляющуюся в притяжении, а яснее или реальнее всего в весе, и индивидуальность, выраженную в химических превращениях, а яснее всего, формулированную в представлении о химических элементах. Когда думаешь о веществе, помимо всякого представления о материальных атомах, нельзя, для меня, избежать двух вопросов: сколько и какого дано вещества, чему и соответствуют понятия: массы и химизма. История же науки, касающейся вещества, то есть химии, приводит — волей или неволей — к требованию признания не только вечности массы вещества, но и к вечности химических элементов. Поэтому невольно зарождается мысль о том, что между массой и химическими особенностями элементов необходимо должна быть связь, а так как масса вещества, хотя и не абсолютная, а лишь относительная, выражается окончательно в виде атомов, то надо искать функционального соответствия между индивидуальными свойствами элементов и их атомными весами. Искать же чего-либо — хотя бы

грибов, или какую-либо зависимость — нельзя иначе, как смотря и пробуя. Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы, с их атомными весами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные веса, что быстро и привело к тому заключению, что свойства элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса, причем, сомневаясь во многих неясностях, я ни на минуту не сомневался в общности сделанного вывода, так как случайности допустить было невозможно.

[412] Мейер, Willgrodt и др., руководясь тем, что Густавсон и Фридель заметили быстрое наступление металепсии в присутствии алюминия, изучили все почти обычные простые тела в этом отношении. Брался, например, бензол, в него прибавлялся испытуемый металл и пропускали, при рассеянном свете, хлор. Если взять, например, Na, K, Ba и т. п., действия на бензол не будет, то есть HCl не выделяется, но если взять, например, Al, Au и вообще посредничеству помогающие металлы (Halogenüberträger), то действие оказывается явным по массе выделяющегося хлористого водорода (особенно, если происходящий хлористый металл растворим в бензоле). Так, в I группе и вообще между четными и легкими элементами нет простых тел, могущих служить посредниками металепсии, а Al, Ga, In, Sb, Te, J, находящиеся в соседстве по периодической системе, служат отличными посредниками передачи галоидов.

[413] С укреплением периодического закона стали возобновляться все чаще и чаще уже было забытые «мысли» о первичной материи, из которой будто бы произошли все простые тела. Это мне кажется довольно естественным, если массу считать прямо зависящею от количества вещества, как и делается это, приступая к механике. Ранее чем перейти к посильному обсуждению такого мнения — о сложении атомов простых тел из атомов первичной материи — считаю долгом обратить внимание на то, что понятие о массе получается исключительно из веса или притяжения, то есть из действия сил и от изучения движений. Совершенно строго можно ныне признавать, что разные силы действуют на вещество сообразно с тем, как действует на него тяжесть, но ничто не говорит при этом за то, что мы знаем отсюда (по весу) количество вещества, потому что опыты Ньютона и Бесселя, показавшие равенство времен качания равно длинных маятников, имеющих одинаковый вес и сделанных из разных материалов (а также соответственные им опыты с горизонтальными маятниками — кручения), говорят только за то, что при взвешиваниях и колебаниях маятников действие сил — притом тождественных почти во всем — одинаково, но понятия о количестве вещества не выясняют, оно остается условным, молчаливым соглашением, признающим вес или массу пропорциональным количеству вещества, или, по понятиям о первичной материи, пропорциональным числу атомов этой первичной материи. С своей стороны, я вовсе не желаю чем-либо поколебать плодотворное учение о массах, но желаю только выставить на вид, что, для меня, понятие о химических элементах и о том (помимо всякого учения об атомах), что мы считаем атомным их ве-

сом, принадлежит к числу таких же исходных во всем естествознании, как и понятие о массе или количестве вещества, а затем я полагаю, что в будущем, когда возраст химии будет почти такой же, как у механики (разность примерно 2 столетия, а молодая химия быстрее развивается, чем механика) — наступит между ними своего рода соглашение, и тогда количество вещества будут считать быть может совершенно иначе, чем считают ныне, хотя понятия о массе и атомных весах сохранятся. Эти общие соображения мне необходимо было выяснить, чтобы стало ясным мое личное мнение о сложении простых тел из воображаемой первичной материи. Отрицать его я не могу, но признавать его еще более для меня невозможно, эти утверждения доныне не подлежат сколько-либо обоснованному обсуждению. А так как опыт до [620] сих пор отрицательно говорит о превращении элементов друг в друга и ничем не выясняет химическую природу эфира и его переходы в вещество, то мне кажется, что все разговоры о первичной материи относятся к области фантазии, а не науки, и я не рекомендую лицам, начинающим заниматься химиею (а для них книга эта и писана) вдаваться в эту область. ☉

[414] Разнообразные периодические отношения принадлежат элементам, а не простым телам, и это весьма важно заметить, потому что периодический закон относится к элементам, так как им свойствен атомный вес, а простым телам, как и сложным, частичный вес. Физические свойства определяются преимущественно свойствами частиц и только посредственно зависят от свойств атомов, образующих частицы. По этой-то причине периоды, ясно и совершенно резко выраженные, например, в формах соединений, уже до некоторой степени усложняются в физических свойствах. Так, например, кроме *maxima* и *minima*, отвечающих периодам и группам, являются новые частные *maxima* и *minima*; так, в температуре плавления германия является местный *maximum*, который, однако, предвиделся периодическим законом при определении его свойств (экасилиция).

[415] Отношение некоторых простых тел (например, аналогов Pt) к числу диамагнитных или парамагнитных представляется иногда сомнительным (вероятно, отчасти вследствие неполной чистоты изучаемых препаратов). Предмет этот подробнее разбирали Бахметьев в 1889 г. и Еррера в 1900 г.

[416] Очевидно, что многие температуры плавления, особенно превышающие 1000° , определены с малою точностью, а некоторые (помещены в табл. на стр. 263—264 со знаком?) даны только на основании грубых сравнительных определений, за исход которых были приняты температуры плавления Ag и Pt, установленные многими наблюдениями. Судя по указанной таблице, кроме больших периодов, для которых *maxima* отвечают C, Si, V, Mn и Os, есть еще малые периоды в температуре плавления и их *maxima* отвечают S, Ge, Te. *Minima* отвечают галоидам и щелочным металлам (стр. 263).

Если сравнить коэффициенты линейного расширения (преимущественно по Физо), то также замечается явная периодичность, например, для стоящих ря-

дом (по величине атомного веса) Fe, Co, Ni, Cu — линейное расширение в миллионных долях = 12, 13, 17 и 29, для Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn и Sb коэффициенты эти суть: 8, 12, 19, 31, 46, 26 и 12, т. е. при In достигается maximum; в ряде Ir (7), Pt (5), Au (14), Hg (60), Tl (31), Pb (29) и Bi (14) maximum при Hg и minimum при Pt.

Для того, чтобы обратить внимание на связь этих величин с температурами плавления, укажем на то, что Рауль Пикте нашел произведение

$$\alpha(t+273) \sqrt[3]{A/s}$$

почти постоянным для всех простых тел и близким к 0,045. В этом произведении α есть коэффициент линейного расширения, $t+273$ есть температура плавления, считая ее от абсолютного нуля (-273°), $\sqrt[3]{A/s}$ есть среднее расстояние центров атомов, если A есть вес атома и s уд. вес простого тела. Хотя указанное произведение в действительности подвержено некоторым колебаниям, но тем не менее правило Пикте дает понятие о связи величин, долженствующих быть в некоторой между собой зависимости. Де Геен, Надеждин и др. разбирали ту же зависимость, но и их выводы не представляют еще общего и точного закона. Подробности должно искать в физической химии. Но я считаю здесь излишним прибавить, что для многих физических свойств, часто ищут зависимости от удельных объемов, а такую зависимость всегда можно перевести на зависимость от атомных весов, потому что удельные объемы сами представляют функцию атомных весов.

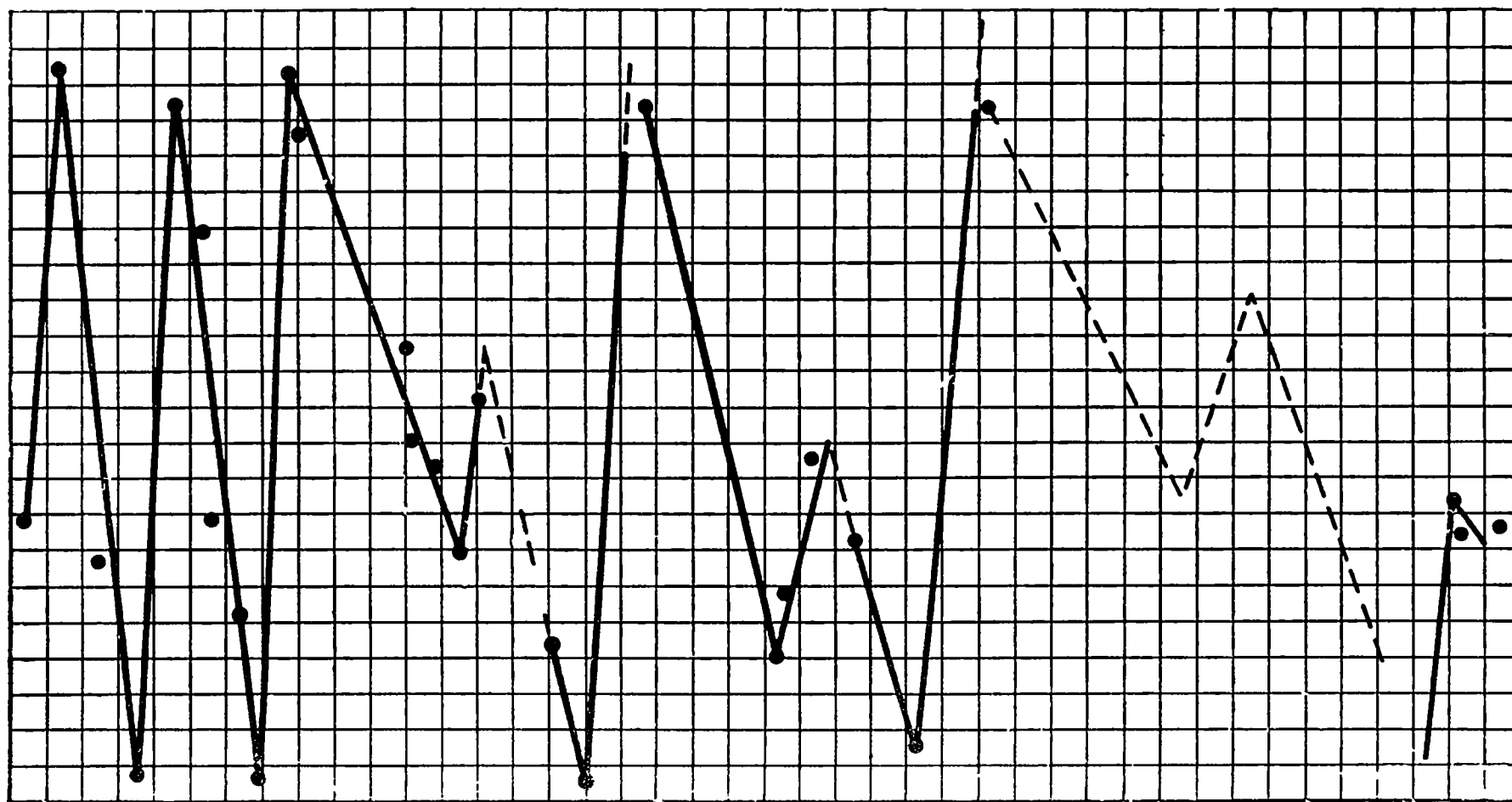
Периодическую зависимость Карнелли нашел отчасти и при сравнении температур плавления хлористых металлов, многие из которых вновь исследованы им для этой цели. Для следующих хлористых металлов он дал температуры плавления (а в скобках даны температуры кипения), из которых видна некоторая правильность, хотя число (и отчасти степень точности) данных недостаточно для ее обобщения:

LiCl	598°,	BeCl ²	600°,	BCl ³	—20°,
NaCl	772°,	MgCl ²	708°,	AlCl ³	187°,
KCl	734°,	CaCl ²	719°,	ScCl ³	?,
{ CuCl	434°,	ZnCl ²	262°,	GaCl ³	76°,
{ (993°)		(680°)		(217°),	
AgCl	451°,	CdCl ²	541°,	InCl ³	?,
{ TlCl	427°,	PbCl ²	498°,	BiCl ³	227°
{ (713°)		(908°)			

Laurie (1882) заметил периодичность в количестве тепла, выделяющегося при образовании хлористых, бромистых и иодистых соединений, как видно из сопоставления, где количества выделяющегося тепла выражены в тысячах калорий и отнесены к частице хлора Cl², а потому теплота образования KCl взята два раза, SnCl⁴ половина и т. д.; Na 195 (Ag 59, Au 12); Mg 151 (Zn 97, Cd 93, Hg 63); Al 117, Si 79 (Sn 64); K 211 (Li 187); Ca 170 (Sr 185, Ba 194), откуда видно, что наи-

большее количество тепла выделяется щелочными металлами и в каждом периоде, начиная от них, идет убыль — до галоидов, взаимное соединение которых влечет малое отделение тепла. Рихардс (1892), сличая теплоты образования фтористых соединений, также пришел к заключению, что они находятся в периодической зависимости от весов атомов соединяющихся элементов.

По этому поводу считаю излишним заметить: 1) что Томсен, числа которого часто приводятся в этом сочинении, хотя не заметил периодической



Диаграмма, данная Лаури для выражения периодического изменения теплоты образования хлористых соединений простых тел. По абсциссам отложены атомные веса от 0 до 210. Ординатами служат количества тепла от 0 до 220 тыс. калорий, выделяющиеся при соединении с Cl^2 (т. е. с 71 частью хлора). Вершины кривой отвечают Li, Na, K, Rb, Cs; низшие точки F, Cl, Br, J.

изменяемости калорических эквивалентов, но видел уже соответствие в величинах, соответствующих [621] сходным элементам; 2) что общность многих заключений термохимии значительно должна выиграть от применения к ней периодического закона, который, очевидно, повторяется в калориметрических данных, и если они часто приводят к правильным предугадываниям, то это зависит от периодичности термических свойств, что и подмечено Laurie; и 3) что тепло образования окислов, подчиняющееся также периодической зависимости, отличается от тепла образования хлористых металлов тем, что наибольшие величины падают на двуатомные щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba), а не на щелочные одноатомные, как для Cl, Br, J. Вероятно, что это обстоятельство стоит в связи с тем, что Cl, Br, J суть одноатомные элементы, а кислород двуатомен.

Лекок де Боабодран, Ридберг, Ramage, Гартлей, Кайзер и др., исследуя спектры щелочных и щелочноземельных металлов и т. п., пришли к заключению, что и в этом отношении видны правильности периодического свойства в зависимости от атомных весов. Надо полагать, что ближайшее и систематическое изучение множества свойств элементов и простых и сложных тел, ими образуемых, все чаще и чаще будет приводить к таким же выводам и к расширению области приложения периодического закона, например, в сведениях о показателе преломления, о сцеплении, о вязкости, о кристаллических формах и т. п. свойствах соответственных соединений или самих элементов. Тут многое уже сделано, но изложение этого надо искать уже в физической химии.

[417] Заклучая свои замечания о применимости периодической системы к сплавам, г. Байков (в письме ко мне от 27 сентября 1902 г.) пишет:

«Металлические соединения, отвечающие формам соединений по периодической системе, должны быть признаны наиболее характерными. Так, для многих сочетаний металлов, дающих несколько определенных соединений, отношение между высшей (по Cu) формой и другими такое же, как между безводной солью и кристаллогидратами. Примерами такого отношения могут служить соединения SnCu^4 и SnCu^3 , и SbCu^3 и SbCu^2 . Здесь низшие формы (SnCu^3 и SbCu^2) совершенно так же относятся к своим высшим формам, как, например, $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, которая плавится в своей кристаллизационной воде, выделяя безводную соль. Замечательно при этом, что по внешним признакам эти низшие формы более сказываются, чем высшие; так, например, SbCu^2 фиолетового цвета. Это тоже напоминает соотношения, наблюдаемые для солей: там мы часто имеем примеры того, что наиболее характерной формой является не простейшая основная, а более сложная, каковы многие кристаллогидраты, например $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ и т. п. Замечательным свойством основных типических форм металлических соединений является их диморфизм. Существование его несомненно для SbCu^3 , SnCu^3 , Cu^2Zn , Cu^3Al , тогда как низшие формы явлений полиморфизма не показывают. И для солей случаи диморфизма гораздо многочисленнее для безводных тел, и сравнительно реже наблюдаются для кристаллогидратов. Все эти соотношения указывают, что основными типическими соединениями для металлических сочетаний должны быть признаны те, которые отвечают периодической системе, низшие же формы, хотя бы и более устойчивые при обыкновенных условиях, должны рассматриваться, как результат соединения основных форм с избытком металла, подобно тому, как кристаллогидраты образуются от присоединения воды к безводной соли».

Для выяснения того, что сказано о сплавах меди, привожу краткий обзор сплавов, которые наиболее доньше исследованы, пользуясь при этом многим из того, что сообщил А. А. Байков.

Сплавы меди и олова, именуемые в общежитии бронзой, были исследованы сперва Ришем, признавшим между ними образование SnCu^3 и SnCu^4 , затем изучались многими с некоторым разногласием. Одни (Ле-Шателье и Гершкович)

признают только одно соединение SnCu^3 . Причину разногласия определяли тем, что кривые плавкости $\odot$ сплавов не обладают maximum'ами, которые наиболее ясно определяют состав определенных соединений, а представляют лишь особые переходные точки, что обусловливается (Байков), во 1) тем, что соединение SnCu^4 образует с медью твердые растворы, и во 2) тем, что соединение SnCu^3 плавится с разложением, подобно солям с кристаллизационной водой. Наиболее точно кривая плавкости для системы $\text{Cu}+\text{Sn}$ изучена Гейкоком и Невиллем. На основании их данных следует, что существуют два соединения: одно, имеющее состав SnCu^4 , видно резко выраженной угловой точкой для сплава, содержащего точно [622] 32% Sn и 68% Cu, и другое с большим содержанием олова, характеризующее тоже особой — переходной точкой — но состав, ей отвечающий, не может быть определен на основании кривой, так как оно плавится с разложением. Это второе соединение есть очевидно SnCu^3 , существование которого доказано по электропроводности (Матисен) и электродвижущей силе (Лори, Гершкович) и было выделено Ле-Шателье из сплавов, богатых оловом, при действии на них соляной кислотой, в виде кристаллического порошка, и для которого еще Риш показал, что из всех медно-оловянных сплавов только SnCu^3 и SnCu^4 не дают явлений ликвации. Наблюдения Байкова над плавлением и микроструктурой этих сплавов показали, что сплав SnCu^4 весь застывает при постоянной температуре и дает тело совершенно однородное. Все сплавы, содержащие больше олова, и сплав, отвечающий формуле SnCu^3 , при затвердевании дают две температурные остановки, из которых одна — переменная — отвечает выпадению кристаллов SnCu^4 , а другая постоянная — точка перехода SnCu^4 в SnCu^3 . Такая двойная температура плавления SnCu^3 указывает, что это соединение плавится с разложением. Для сплава SnCu^4 наблюдаются явления диморфизма, т. е. переход из одной кристаллической формы в другую, причем такой переход не нарушает однородности сплава, хотя изменяет существенно его строение. Диморфизмом соединения SnCu^4 объясняется способность бронзы к закалке. Сплав SnCu^4 представляется почти совершенно белым и известен под названием зеркальной бронзы, так как служит для приготовления отражательных зеркал.

Сплавы меди и цинка, известные под именем латуни, на основании исследований над температурами плавления (Шарпи), микроструктурой (Шарпи, Беренс, Ле-Шателье), электровозбудительной силой (Гершкович) и т. п. позволяют признать существование соединений: Cu^2Zn , CuZn , CuZn^2 (узнается легче всех) и CuZn^4 . Справедливость такого заключения подтверждается еще и тем, что здесь имеется целый ряд химических аналогий. Так, для системы $\text{Ag}+\text{Zn}$ по данным Гейкока и Невилля существуют соединения: Ag^2Zn , AgZn и AgZn^2 ; для системы $\text{Ag}+\text{Cd}$: Ag^2Cd , а по наблюдениям Байкова для системы $\text{Cu}+\text{Cd}$ существуют соединения Cu^2Cd и CuCd^2 , в сплавах $\text{Cu}+\text{Mg}$ наблюдаются соединения: Cu^2Mg , CuMg , соединение же CuMg^2 не существует. Shephord (1904) признает между сплавами $\text{Cu}+\text{Zn}$ часть определенных соединений с содержанием меди в %: 1) от

100 до 71; 2) от 45 до 64; 3) от 31 до 40; 4) 23—30; 5) 13—19 и 6) от 0 до 25% Cu.

В сплавах меди и алюминия, на основании кривой плавкости (Ле-Шателье), образуются два соединения: AlCu_3 и Al_2Cu . Соединение AlCu_3 занимает максимум на кривой плавкости. Оно может быть выделено в чистом виде, если на сплавы с большим содержанием меди действовать соляной кислотой.

Медь с сурьмой образует по исследованию Байкова два соединения: SbCu_3 и SbCu_2 . Первому на кривой плавкости соответствует максимум; оно имеет зеленовато-белый цвет, плавится без разложения при 680°Ц и существует в двух диморфных разновидностях, точка перехода между которыми лежит при 410°Ц . С медью и сурьмой SbCu_3 дает твердые растворы, образование и распадение которых является причиной закалки этих сплавов, совершенно аналогичной явлениям закалки стали. Удельный вес двух полиморфных разновидностей соединения SbCu_3 различный: 8,51 для быстро охлажденной и 8,68 для медленно охлажденной. Соединение SbCu_2 плавится с разложением при 586°Ц и на кривой плавкости характеризуется переходной точкой. Соединение это обладает прекрасным фиолетовым цветом. Существование двух указанных соединений сказывается также при исследовании: твердости, электровозбудительной силы, коэффициентов расширения и микроструктуры.

[418] Занимаясь с 50-х годов (моя магистерская диссертация была написана об «удельных объемах», часть ее помещена в Горном журнале 1856 года)⊙ вопросами, касающимися отношений удельных весов и объемов к химическому составу, я склоняюсь к тому, что рассмотрение прямо удельных весов дает, в сущности, те же результаты, как и рассмотрение *удельных объемов*, только наглядности в последних более. Сличение периодических свойств простых тел и окислов ясно это показывает. Так, для тех простых тел, для которых объем, среди соседних, наибольший — удельный вес наименьший, то есть периодическая изменяемость обоих свойств одинаково хорошо видна. Переходя, например, от Ag к J, мы имеем последовательное уменьшение уд. веса и постепенное увеличение уд. объема. Периодическая смена увеличения и уменьшения уд. веса и уд. объема простых тел в зависимости от их атомного веса была сообщена мною в августе 1869 г. на московском съезде русских естествоиспытателей.⊙ В следующем 1870 г. явилась статья Л. Мейера, касающаяся уже удельных объемов простых тел.

Средний объем атомов сложных тел заслуживает, по моему мнению, большего внимания, чем обращено на него до сих пор. Укажу для примера на то, что для окислов мало энергических обыкновенный средний объем атома близок к 7, например, SiO_2 , Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , также ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2 , ZrO_2 , In_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_5 и т. п. Для щелочных же и кислотных окислов средний объем атома больше 7. По этой причине в величинах средних объемов атома окислов и солей замечается как периодическая изменяемость, так и связь с энергичностью, по существу такого же свойства, как в простых телах.

Объем, приходящийся на кислород (судя по таблице на стр. 262), есть величина, очевидно, изменчивая и составляющая явно периодическую функцию величины атомного веса и формы окиси, а потому попытки, когда-то многочисленные, найти объем атома кислорода в объемах его соединения долж[623]но считать, по меньшей мере, напрасными. Но так как при образовании окислов происходит всегда сжатие, если объем окисла иногда меньше объема простого тела, соединенного с кислородом, то надо думать, что объем кислорода в свободном состоянии больше наибольшего, для него (чрез вычитание) получающегося (11 для Ag_2O), а потому около 12—15, как это и есть для кислорода в сжиженном виде.

По отношению к сжиженным газам — при их температуре плавления — считаю излишним привести таблицу, данную Дьюаром (1900):

	Уд. вес при плавлении	Удельный объем
<i>Жидкий:</i>		
Водород	0,086	11,7
Азот	1,10	13,1
Кислород	1,27	12,6

При соответственных температурах кипения объем, конечно, выше, а при температуре абсолютного нуля (-273°) удельные объемы приближаются к 10—12, то есть почти сравниваются.

Так как расстояние и объемы частиц и атомов твердых и жидких тел непременно взойдут, как один из данных, для решения вопросов частичной механики, которая ныне сколько-нибудь уяснилась только для газообразного состояния веществ, то изучение удельного веса твердых тел и особенно жидкостей давно уже имеет обширнейшую литературу. По отношению к твердым телам, однако, встречается большое затруднение в том отношении, что их уд. вес изменяется не только от перемены изомерного состояния (например, SiO_2 в виде кварца 2,65, а в тридимите 2,2), но и прямо от механического сдавливания (например, для кристаллических, отлитых и кованых металлов), даже от степени измельчения и т. п. влияний, которые нечувствительны для жидкостей (срав., напр., доп. 394).

Не вдаваясь, по краткости сочинения, в другие подробности, заметим, сверх сказанного, что понятие об удельных объемах и атомных расстояниях составляло предмет довольно большого числа исследований, но до сих пор можно указать лишь на немногие обобщения, данные Дюма, Коппом и др., сведенные и дополненные мною в сочинении, указанном выше, и в моих статьях по этому предмету: 1) Сходные соединения, а между ними изоморфные, нередко имеют близкие объемы частиц. 2) Другие сходные по свойствам соединения представляют объемы частиц, возрастающие с весом частицы. 3) Когда при соединении происхо-

дит сжатие в парообразном состоянии, тогда и в твердом или жидком состоянии замечается, в большом числе случаев, сжатие, то есть сумма объемов действующих тел больше объема происходящего или происходящих тел. 4) При разложениях происходит обратное тому, что совершается при соединениях. 5) При замещении (когда объемы в парообразном состоянии не изменяются) обыкновенно происходит ничтожное изменение объемов, то есть сумма объемов действующих почти равна сумме объемов происходящих тел. 6) Поэтому нельзя по объему соединения судить об объеме составляющих, а по продукту замещения можно. 7) Замена водорода H^2 натрием Na^2 и барием Ba , также как замена SO^4 посредством Cl^2 , почти не меняет объема, а чрез замену $Na—K$ объем увеличивается, чрез замену $H^2—Li^2$, Cu , Mg объем уменьшается. 8) Объемы в жидком состоянии нет пользы сравнивать при, так называемых, соответственных температурах, то есть таких, при которых давление паров одинаково. Сравнения объемов при обыкновенных температурах достаточно для отыскания законности в отношении объемов. (Этот вывод особенно подробно развит мною в 1856 г.). 9) Многие (Персо, Шредер, Левиг, Плейфр и Джуль, Бодримон, Эймбродт) напрасно искали кратного отношения в удельных объемах твердых и жидких тел. 10) Справедливость сказанного в предыдущем видна особенно ясно в сличении объема полимерных тел. Объемы их частиц в парах равны, а в твердом и жидком состояниях различны, что видно из близости удельных весов полимерных тел. Но обыкновенно сложный полимер плотнее простейшего. 11) Мы уже знаем, что окиси легких металлов имеют меньший объем, чем металлы (сжатие, значит, очень велико), водная же окись Mg —уже значительно больший, чем и объясняется постоянство первых и непрочность второй. В доказательство этого можно привести то, что барий имеет объем (36) больший, чем прочная водная окись (уд. вес 4,5, объем 30) его, как и для настоящих щелочей. Объемы солей магния и кальция более объема металла, за исключением одного фтористого кальция. Для тяжелых металлов объем соединения всегда более объема металла; мало того, для таких соединений как AgJ ($d=5,7$), HgJ^2 ($d=6,2$, объемы соединений: 41 и 73), объем соединения больше суммы объемов составных начал. Так, сумма объемов $Ag+J=36$, а объем $AgJ=41$. Это выдается особенно резко при сравнении суммы объемов $K+J=71$ с объемом KJ , который равен 54, потому что плотность $=3,06$. 12) При таких родах соединения твердых и жидких тел между собою, каковы растворы, сплавы, изоморфные смешения и тому подобные слабые химические соединения, сумма объемов действующих тел постоянно очень близка к объему происходящего вещества, но здесь объем то немного больше, то немного меньше начального. Считаю излишним заметить, что совокупность современных сведений об удельных объемах твердых и жидких тел заслуживает новой полной обработки, которая должна уяснить много накопившихся здесь разноречий.

[419] Выставляя те стороны периодической законности, которые оказались явно говорящими в ее пользу, я считаю излишним останавливаться над немало-

численными атаками, которым подвергалась эта законность, потому что они или не вносят ничего для выяснения периодического закона, или уже опровергнуты дальнейшими исследованиями. [624] За то считаю полезным обратиться к трем предметам, касающимся периодического закона и до сих пор с ним не согласованным, а именно: 1) к атомному весу кобальта и никкеля, 2) к атомному весу теллура и 3) к положению так называемых редких элементов:

1) Сколько раз ни делали за последнее время определение атомных весов Co и Ni — всегда выходило, что у них атомные веса очень близки, но все же у Co немного более, чем у Ni, а именно Co = около 59,0 и Ni = 58,7, тогда как, судя по сходствам и, следовательно по периодической системе, следует ждать, что у Ni вес атома будет более, чем у Co, так как оба стоят между Fe = 55,9 и Cu = 63,6, и никкель во всех отношениях ближе к Cu, чем к Fe, а Co ближе — по свойствам — к Fe, чем к Cu. По поводу этого прежде всего должно ждать новых еще более обсужденных и сравнительных точных исследований (например, анализов одинаковых соответственных соединений Ni и Co), потому что полного согласия в выводах разных исследователей еще признать нельзя и даже по исследованиям К. Винклера можно было считать, что атомный вес Ni = 59,4, чего ныне, однако, нельзя предполагать. При том никкель очищается от сопровождающих металлов в виде летучего соединения $\text{Ni}(\text{CO})_4$ совершеннее кобальта, и оба металла не представляют в своих аналогических соединениях (окислах и солях) таких свойств, чтобы можно было твердо ручаться за строго определенную постоянность состава. Словом, здесь много практических трудностей, и едва ли найдется химик, который не думал бы, что новые исследования не изменят здесь те десятые и иные доли атомных весов, о которых идет речь. Но даже и в том случае, если бы несомненно оказалось, что атомный вес Ni более, чем Co — существо периодической законности нисколько не поколеблется, тем более, что дело касается VIII группы, где высшие солеобразные окислы изменчивы в составе и резких свойств не представляют. Личное мое мнение сводится к тому, однако, что более всего следует вновь изучить атомный вес Co, и что он окажется менее, чем ныне принято (Co = 59,0), и менее, чем для Ni.

2) Теллур, образуя высший солеобразный окисел TeO_3 и TeH_2 , несомненно должен быть отнесен к VI группе, а иод, дающий HJO_4 и J_2O_7 — к VII группе, а между тем для иода Стас нашел, и общепринято, J = 126,85, а для теллура многие новые наблюдения дают около Te = 127,1, т. е. более, чем для иода, хотя Браунер и др. не раз находили для Te менее, чем для J. Личное мое мнение уже давно (с 1898 г. см. Энцикл. Словарь, том 23, слово «Периодический закон») сводится к тому, что иод должен иметь вес атома более 126,85, и вероятно, более, чем 127, как объяснено в гл. 11, доп. 327. В новейших определениях Ладенбурга (1902) J сушился над CaCl_2 и вероятно еще содержал хлор.

3) Из так называемых редких металлов (гл. 17) иттрий и церий, представители двух особых групп, вскоре после утверждения периодического закона

нашли свое место в системе, и я для этого определял атомный вес иттрия и теплоту сгорания церия, чтобы удостовериться в правильности предложенного мною изменения атомного состава их окислов (для иттрия из Y_2O_3 в Y_2O_3 и для церия из Ce_2O_3 в Ce_2O_3). Все дальнейшие исследования многих химиков, а особенно Браунера, подтвердили справедливость предложенного, и сделанный вывод распространили не только на La и Di, но и на все прочие редкие металлы, окислам которых с тех пор стали придавать состав R_2O_3 , причем скандий ответил, по исследованию Нильсона, ожидавшемуся эквиваленту $\text{Sc}=44,1$. Впоследствии число металлов этого разряда стало умножаться, и ныне более или менее известные перечислены в гл. 17. Окислам (основным) всех их приписывается однообразный состав R_2O_3 — на основании сходства с вышеупомянутыми окислами R_2O_3 редких металлов, получивших надлежащее место в периодической системе элементов. Для некоторых редких металлов, с формой окислов R_2O_3 , нет места в III группе периодической системы, хотя от $\text{Ce}=140$ до $\text{Ta}=183$ и есть два ряда свободных мест для элементов с атомными весами, именно от величины 140—183. Тут мое личное мнение еще ни на чем не остановилось и тут я вижу одну из труднейших задач, представляемых периодической законностью, но исследование многих из этих металлов очевидно не достаточно для твердого суждения о составе их окислов, а иногда и о самой самостоятельности, почему я считаю рановременным делать окончательное заключение. На съезде русских естествоиспытателей 1901 г. проф. Браунер предложил поместить все редкие металлы около Ce, считая их атомный вес от 140—183, в особую добавочную группу. Не имея возможности отрицать такое заключение, я полагаю, однако, что будет осторожнее оставить этот вопрос открытым, тем более, что $\text{Yb}=173$ (один из лучше исследованных редких металлов) хорошо подходит к III—10 по величине своего атомного веса.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 246—264, 609—624)

ДОБАВЛЕНИЯ





А

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ ВОСЬМИ ИЗДАНИЙ «ОСНОВЫ ХИМИИ»
(1869—1905 гг.)

1а

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПЕРВОГО ИЗДАНИЯ
Часть 1 (март 1869 г.); часть 2 (февраль 1871 г.)

{ ТАБЛИЦА АТОМНЫХ ВЕСОВ ОБЫКНОВЕННЕЙШИХ
ПРОСТЫХ ТЕЛ }

[356]	H = 1	Mg = 25
	O = 16	Zn = 65,3
	N = 14	Cu = 63,5
	C = 6	Hg = 200
	Cl = 35,5	Pb = 207
	J = 127	P = 31
	Na = 23	Al = 27,4
	K = 39	Cr = 52
	Ag = 108	Mn = 55
[357]	S = 32	Fe = 56
	Ca = 40	Si = 28

(«Основы химии», изд. 1, ч. 1, СПб., 1869, стр. 356—357)

[IV] ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ, ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ
ВЕСЕ И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199	
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,6	Th = 118 ?		

(«Основы химии», ч. 1, СПб., 1869, стр. IV)

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВЪ Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

Высшій окиселъ образующій соли.									
Группа I. R ² O									
Группа II. R ² O или RO									
Группа III. R ² O ³									
Группа IV. R ² O ⁴ или RO ²									
Группа V. R ² O ⁵									
Группа VI. R ² O ⁶ или RO ³									
Группа VII. R ² O ⁷									
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴									
H=1 HX									
Тѣло твердое, малорастворимое въ водѣ. Тѣло газообразное или летучее. M=K, Ag.... M ² =Ca, Pb.... X=Cl, ONO; OH, OM.... X ² =SO; CO ² , O, S....									
Группа I. H=1 H ² O, NH ₄ Cl, H ² N, H ² C, ROH	Группа II. Be=9, BeCl ₂ , BeO, Be ² Al ² Si ² O ⁴	Группа III. B=11 BCl ₃ , B ² O ₃ , BN, B ² Na ² O ² , BF ₃	Группа IV. C=12 CH ₄ , C ² H ₂ , C ² H ₄ , CO, CO ₂ , CO ² M	Группа V. N=14 NH ₃ , NH ₄ Cl, N ² O, NO, NO ² M, CNM	Группа VI. O=16 OH ² , O ² C, O ² O ₂ , OM ² , O ² R, HO ² R	Группа VII. F=19 FH, BF ₃ , SiF ₄ , CaF ₂ , KF, KHF ₂			
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. Li=7 LiCl, LiOH, Li ² O, LiX, Li ² CO ₃	Группа II. Mg=24 MgCl ₂ , MgO, MgCO ₃ , MgSO ₄ , MgNH ₄ PO ₄	Группа III. Al=27,3 Al ² Cl ₃ , Al ² O ₃ , KAIS ² O ² ·12H ² O	Группа IV. Si=28 SiH ₄ , SiCl ₄ , SiH ₂ F ₂ , KAIS ² O ² , SiO ₂	Группа V. P=31 PH ₃ , PCl ₃ , PCl ₅ , P ² O ₃ , P ² O ₅ , Ca ² P ² O ₇	Группа VI. S=32 SH ₂ , SM ² , S ² M ² , SO ₂ , SO ² X ² , Ba ² SO ₄	Группа VII. Cl=35,5 ClH, ClM, ClCl, ClOH, ClO ² H, AgCl		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. Na=23 NaCl, NaHO, Na ² O, Na ² SO ₄ , Na ² CO ₃	Группа II. Ca=40 CaSO ₄ , CaOnSiO ₂ , CaCl ₂ , CaO, CaCO ₂	Группа III. Al=27,3 Al ² Cl ₃ , Al ² O ₃ , KAIS ² O ² ·12H ² O	Группа IV. Si=28 SiH ₄ , SiCl ₄ , SiH ₂ F ₂ , KAIS ² O ² , SiO ₂	Группа V. P=31 PH ₃ , PCl ₃ , PCl ₅ , P ² O ₃ , P ² O ₅ , Ca ² P ² O ₇	Группа VI. S=32 SH ₂ , SM ² , S ² M ² , SO ₂ , SO ² X ² , Ba ² SO ₄	Группа VII. Cl=35,5 ClH, ClM, ClCl, ClOH, ClO ² H, AgCl		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. K=39 KCl, KOH, K ² O, KNO ₃ , K ² FeCl ₆ , K ² SiF ₆	Группа II. Ca=40 CaSO ₄ , CaOnSiO ₂ , CaCl ₂ , CaO, CaCO ₂	Группа III. Al=27,3 Al ² Cl ₃ , Al ² O ₃ , KAIS ² O ² ·12H ² O	Группа IV. Si=28 SiH ₄ , SiCl ₄ , SiH ₂ F ₂ , KAIS ² O ² , SiO ₂	Группа V. P=31 PH ₃ , PCl ₃ , PCl ₅ , P ² O ₃ , P ² O ₅ , Ca ² P ² O ₇	Группа VI. S=32 SH ₂ , SM ² , S ² M ² , SO ₂ , SO ² X ² , Ba ² SO ₄	Группа VII. Cl=35,5 ClH, ClM, ClCl, ClOH, ClO ² H, AgCl		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. Cu=63 CuX, CuX ²	Группа II. Zn=65 ZnCl ₂ , ZnO, ZnCO ₂ , ZnSO ₄ , ZnEt ₂	Группа III. Al=27,3 Al ² Cl ₃ , Al ² O ₃ , KAIS ² O ² ·12H ² O	Группа IV. Si=28 SiH ₄ , SiCl ₄ , SiH ₂ F ₂ , KAIS ² O ² , SiO ₂	Группа V. P=31 PH ₃ , PCl ₃ , PCl ₅ , P ² O ₃ , P ² O ₅ , Ca ² P ² O ₇	Группа VI. S=32 SH ₂ , SM ² , S ² M ² , SO ₂ , SO ² X ² , Ba ² SO ₄	Группа VII. Cl=35,5 ClH, ClM, ClCl, ClOH, ClO ² H, AgCl		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. Rb=85 RbCl, RbOH, Rb ² PtCl ₆	Группа II. Sr=87 SrCl ₂ , SrO, SrH ² O ² , SrSO ₄ , SrCO ₂	Группа III. Al=27,3 Al ² Cl ₃ , Al ² O ₃ , KAIS ² O ² ·12H ² O	Группа IV. Si=28 SiH ₄ , SiCl ₄ , SiH ₂ F ₂ , KAIS ² O ² , SiO ₂	Группа V. P=31 PH ₃ , PCl ₃ , PCl ₅ , P ² O ₃ , P ² O ₅ , Ca ² P ² O ₇	Группа VI. S=32 SH ₂ , SM ² , S ² M ² , SO ₂ , SO ² X ² , Ba ² SO ₄	Группа VII. Cl=35,5 ClH, ClM, ClCl, ClOH, ClO ² H, AgCl		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. Ag=108 AgX, AgCl	Группа II. Cd=112 CdCl ₂ , CdO, CdS, CdSO ₄	Группа III. In=113 InCl ₃ , In ² O ₃	Группа IV. Sn=118 SnCl ₂ , SnCl ₄ , SnO, SnX ₂ , SnNa ² O ²	Группа V. Sb=122 SbH ₃ , SbCl ₃ , Sb ² O ₃ , Sb ² O ₅ , Sb ² S ₃ , SbOX	Группа VI. Te=125(128?) TeH ₂ , TeCl ₄ , TeO ₂ , TeO ² M ² , TeM ₂	Группа VII. I=127 IH ₃ , IAg, IHO ₂ , IHO, IHI, KI		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. Cs=133 CsCl, CsOH, Cs ² PtCl ₆	Группа II. Ba=137 BaCl ₂ , BaH ² O ² , BaO, BaSO ₄ , BaSiF ₆	Группа III. In=113 InCl ₃ , In ² O ₃	Группа IV. Sn=118 SnCl ₂ , SnCl ₄ , SnO, SnX ₂ , SnNa ² O ²	Группа V. Sb=122 SbH ₃ , SbCl ₃ , Sb ² O ₃ , Sb ² O ₅ , Sb ² S ₃ , SbOX	Группа VI. Te=125(128?) TeH ₂ , TeCl ₄ , TeO ₂ , TeO ² M ² , TeM ₂	Группа VII. I=127 IH ₃ , IAg, IHO ₂ , IHO, IHI, KI		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. 153	Группа II. 158	Группа III. 160	Группа IV. 162	Группа V. 164	Группа VI. 166	Группа VII. 168		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. 175	Группа II. 177	Группа III. 178=Er(160) ?Er ² O ₃ , ErX ²	Группа IV. 180=Di(187) ?DiO ₂ , DiX ²	Группа V. Ta=182 TaCl ₅ , Ta ² O ₅ , TaK ² F ₇	Группа VI. W=184 WCl ₆ , WCl ₅ , WO ₃ , K ² WO ⁴ , nWO ₃	Группа VII. 190		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. Au=197 AuX, AuX ³	Группа II. Hg=200 HgCl ₂ , HgCl ² Hg ² O ₂ , HgO, HgX ² nHgO	Группа III. Tl=204 TlCl ₃ , Tl ² O, Tl ² O ₂ , Tl ² SO ₄ , TlCl ₃	Группа IV. Pb=207 PbCl ₂ , PbO, PbO ₂ , PbEt ₄ , PbSO ₄ , PbK ² O ²	Группа V. Bi=208 BiCl ₃ , Bi ² O ₃ , Bi ² O ² H ₂ , BiX ₃ , BiOX, BiNO ² (HO) ₃	Группа VI. 210	Группа VII. 212		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. 220	Группа II. 225	Группа III. 227	Группа IV. Th=231 ThCl ₄ , ThO ₂ , ThX ₄ , Th(SO ⁴) ₄	Группа V. 235	Группа VI. U=240 UCl ₄ , UO ₂ , UO ² X ² , UO ² M ² U ² O ₇	Группа VII. 245		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. 199? OsO ₄ , OsH ² O ² , OsCl ₄ , OsCl ₃ , OsK ² Cy ⁶	Группа II. 198? Ir=195 K ² IrCl ₆ , IrCl ₃ , IrCl ₄ , Ir ² O ₃ , IrK ² Cy ⁶	Группа III. Pt=197 PtCl ₄ , PtO ₂ , PtCl ₃ , PtK ² X ² , PtK ² Cy ⁶	Группа IV. Au=197 AuCl ₃ , AuCl, Au ² O ₃ , Au ² O, AuKCy ²	Группа V. 210	Группа VI. 212	Группа VII. 212		
Группа VIII. (переходъ къ I) R ² O ⁸ или RO ⁴	Группа I. 246	Группа II. 248	Группа III. 249	Группа IV. 249	Группа V. 245	Группа VI. 245	Группа VII. 245		

(Фотопроизведение таблицы-вклейки. «Основы химии», изд. 1, СПб., 171, ч. 2, в начале тома).

	Группа I.	Группа II.	Группа III.	Группа IV.	Группа V.	Группа VI.	Группа VII.	Группа VIII (переходъ въ I).				
Высшій окиселъ, образующій соли:	R^2O	R^2O^2 или RO	R^2O^3	R^2O^4 или RO^2	R^2O^5	R^2O^6 или RO^3	R^2O^7	R^2O^8 или RO^4				
Рядъ I	$H=1$ $H^2O, NH_4Cl,$ $H^2N, H^2C, ROH.$			RH^4	RH^5	RH^6	RH		$II=I$ $II X$			
Рядъ 2	Li=7 $LiCl, LiOH, Li^2O$ LiX, Li^2CO^2	Be=9,4 $BeCl_2, Be^2O,$ $Be^2Al^2Si^2O^4$	B=11 $BCl_3, B^2O^3, BN,$ $B^2Na^2O^3, BF^3$	C=12 $CH_4, C^2H^2, C^2H^2,$ CO, CO^2, CO^2M	N=14 $NH_3, NH_4Cl, N^2O,$ $NO, NO^2M, CNM.$	O=16 $OH, O^2C, O^2O^2,$ $OM; O^2R, HOR.$	F=19 $FH, BF_3, SiF_4,$ CaF_2, KF, KHF^2	* Тѣло твердое, мало-растворимое въ водѣ. * Тѣло газообразное или летучее. $M=K, Ag, \dots$ $M^2=Ca, Pb, \dots$ $X=Cl, ONO; OH, OM, \dots$ $X^2=SO; CO^2, O, S, \dots$				
Рядъ 3	Na=23 $NaCl, NaHO, Na^2O$ Na^2SO^2, Na^2CO^2	Mg=24 $MgCl_2, MgO, MgCO^2,$ $MgSO^2, MgNH^2PO^2$	Al=27,3 $Al^2Cl_3, Al^2O^2,$ $KAlSi^2O^4, 12H^2O.$	Si=28 $SiH_4, SiCl_4, SiH^2F^2,$ $KAlSi^2O^4, SiO^2$	P=31 $PH_3, PCl_3, PCl_4,$ $P^2O^2, P^2O^2, Ca^2P^2O^2,$	S=32 $SH_2, SM^2, S^2M^2,$ $SO, SO^2, X; Ba^2SO^2,$	Cl=35,5 $ClH, ClM, ClCl,$ $ClOH, ClO^2H, AgCl,$					
Рядъ 4	K=39 KCl, KOH, K^2O $KNO^2, K^2P^2Cl_2, K^2SiF_6$	Ca=40 $CaSO^2, CaOnSiO^2,$ $CaCl_2, CaO, CaCO^2$	244—Eh?	Ti=48(30?) $TiCl_3, TiO^2, Ti^2O^2,$ $FeTiO^2, TiOSO^2$	V=51 $VOCl_3, V^2O^2, VO,$ $Pb^2V^2O^2, VO,$	Cr=52 $CrCl_3, CrCl_2, Cr^2O^2,$ $CrO^2, K^2CrO^2, CrO^2Cl_2$	Mn=55 $MnK^2O^2, MnKO^2,$ $MnCl_2, MnO, MnO^2$	Fe=56 $FeK^2O^2, FeS,$ $FeO, Fe^2O^2,$ FeK^2Cy^2	Co=59 $CoX^2, CoX^2,$ $CoX^2, 5NH^2,$ CoK^2Cy^2	Ni=59 $NiX^2, NiO,$ $NiSO^2, 6H^2O$ NiK^2Cy^2	Cu=63 $CuX, CuX^2, CuH,$ $Cu^2O, CuO,$ $CuKCy^2$	
Рядъ 5	Cu=63 CuX, CuX^2	Zn=65 $ZnCl_2, ZnO, ZnCO^2,$ $ZnSO^2, ZnEt^2, ^2$	768—El?	772—Es? 211, EsO^2?	As=75 $AsH^2, AsCl_3, As^2O^2,$ $As^2O^2, As^2S^2,$	Se=78 $SeH^2, SeO^2, SeO^2,$ SeM^2, SeM^2O^2	Br=80 $BrH, BrM,$ $BrO^2M, BrAg,$					
Рядъ 6	Rb=85 $RbCl, RbOH,$ $Rb^2P^2Cl_2$	Sr=87 $SrCl_2, SrO, SrH^2O^2,$ $SrSO^2, SrCO^2$	Yt=88? $?Yt^2O^2, YtX^2?$	Zr=90 $ZrCl_2, ZrO^2, ZrX^2$	Nb=94 $NbCl_3, Nb^2O^2,$ $Nb^2O^2, NbOK^2F^2$	Mo=96 $MoCl_3, MoS^2, MoO^2,$ $M^2MoO^2, nMoO^2$	100	Ru=104 $RuO^2, RuCl^2,$ $RuO^2, RuCl^2,$ RuK^2Cy^2	Rh=104 $RhCl_3, RhCl^2,$ $Rh^2O^2, RhX^2,$ RhK^2Cy^2	Pd=106 $PdH, PdO,$ $PdJ_2, PdCl^2,$ PdK^2Cy^2	Ag=108 $AgNO^2, AgX,$ $AgCl, Ag^2O,$ $AgKCy^2$	
Рядъ 7	Ag=103 $AgX, AgCl,$	Cd=112 $CdCl_2, CdO, CdS,$ $CdSO^2$	In=113 $InCl_2, In^2O^2$	Sn=118 $SnCl_2, SnCl_4, SnO,$ $SnX^2, SnNa^2O^2$	Sb=122 $SbH^2, SbCl_3, Sb^2O^2,$ $Sb^2O^2, Sb^2S^2, SbOX$	Te=125(128?) $TeH^2, TeCl_2, TeO^2,$ TeO^2M^2, TeM^2	J=127 $JH, JAg, JHO^2,$ JHO^2, HgJ_2, KJ					
Рядъ 8	Cs=133 $CsCl, CsOH,$ $Cs^2P^2Cl_2$	Ba=137 $BaCl_2, BaH^2O^2, BaO,$ $BaSO^2, BaSiF^2$	Di=138? $?Di^2O^2, DiX^2?$	Ce=140(136?) $CeCl_2, Ce^2O^2, CeH^2,$ CeX^2, CeX^2, CeK^2X^2	142	146	148	150	151	152	153	
Рядъ 9	153	158	160	162	164	166	168					
Рядъ 10	175	177	Er=178? $?Er^2O^2, ErX^2?$	La=180? $?LaO^2, LaX^2?$	Ta=182 $TaCl_3, Ta^2O^2,$ TaK^2F^2	W=184 $WCl_3, WCl^2, WO^2,$ K^2WO^2, nWO^2	190	Os=193 $OsO^2, OsH^2O^2,$ $OsCl_2, OsCl^2,$ OsK^2Cy^2	Ir=195 $K^2IrCl_2, IrCl_2,$ $IrCl_2, Ir^2O^2,$ IrK^2Cy^2	Pt=197 $PtCl_2, PtO^2,$ $PtCl_2, PtK^2X^2,$ PtK^2Cy^2	Au=197 $AuCl_2, AuCl,$ $Au^2O^2, Au^2O,$ $AuKCy^2$	
Рядъ 11	Au=197 AuX, AuX^2	Hg=200 $HgCl_2, HgCl_2, Hg^2O,$ $HgO, HgX^2, nHgO$	Tl=204 $TlCl_2, Tl^2O, Tl^2O^2,$ $Tl^2SO^2, TlCl^2$	Pb=207 $PbCl_2, PbO, PbO^2,$ $PbEt_2, PbSO^2, PbK^2O^2$	Bi=208 $BiCl_3, Bi^2O^2, Bi^2O^2H^2,$ $BiX^2, BiOX, BiNO^2(HO)_2$	210	212					
Рядъ 12	220	225	227	Th=231 $ThCl_2, ThO^2,$ $ThX^2, ThSO^2?$	235	U=240 $UCl_2, UO^2, UO^2X^2,$ UO^2M^2, UO^2	245	246	248	249	250	

(Фотовоспроизведение таблицы-вклейки «Основы химии», изд. 2, СПб., 1873, в начале тома)

2а

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВТОРОГО ИЗДАНИЯ

Часть 1 (август 1872 г.); часть 2 (1873 г.)

[IV] ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ, ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ
И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

типические элементы	H = 1		K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	—
	Li = 7	Na = 23	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	—
	Be = 9,4	Mg = 24	—	? Yt = 88?	? Di = 138?	? Er = 178?	—
	B = 11	Al = 27,3	Ti = 48?	Zr = 90	Ce = 140?	? La = 180?	Th = 231
	C = 12	Si = 28	Y = 51	Nb = 94	—	Ta = 182	—
	N = 14	P = 31	Cr = 52	Mo = 96	—	W = 184	U = 240
	O = 16	S = 32	Mn = 55	—	—	—	—
	F = 19	Cl = 35,5	Fe = 56	Ru = 104	—	Os = 195?	—
			Co = 59	Rh = 104	—	Ir = 197	—
			Ni = 59	Pd = 106	—	Pt = 198?	—
			Cu = 63	Ag = 108	—	Au = 199?	—
			Zn = 65	Cd = 112	—	Hg = 200	—
			—	In = 113	—	Tl = 204	—
			—	Sn = 118	—	Pb = 207	—
			As = 75	Sb = 122	—	Bi = 208	—
			Se = 78	Te = 125?	—	—	—
			Br = 80	J = 127	—	—	—

(«Основы химии», изд. 2, ч. 1, СПб., 1872, стр. IV)

3а

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ОКИСЛОВ ИЗ ТРЕТЬЕГО ИЗДАНИЯ

(июнь 1877 г.)

[XII] ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,
ОСНОВАННАЯ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ряды	R ²⁰	RO	R ²⁰ O ³	RH ⁴ RO ²	RH ³ R ²⁰ O ⁵	RH ² RO ³	RH R ²⁰ O ⁷	(R ² H) Водородные соединения (RO ⁴) Высшее кислородное соединение
1.	1.H	—	—	—	—	—	—	—
2.	Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	—
3.	23 Na	24 Mg	27,3 Al	28 Si	31 P	32 S	35,5 Cl	Fe 56, Co 59, Ni 59, Cu 63
4.	K 39	Ca 40	? 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	—
5.	(63 Cu)	65 Zn	68 Ga	72 ?	75 As	78 Se	80 Br	Ru 104, Rh 104, Pt 106, Ag 108
6.	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	—
7.	(108 Ag)	112 Cd	113 In	118 Sn	122 Sb	125 Te	127 J	—
8.	Cs 133	Ba 137	La? 138	Ce 139	Di? 142 ?	—	—	—
9.	—	—	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	Er 175	? 180	Ta 182	W 184	? 190	Os 193, Ir 195, Pt 197, Au 197
11.	(197 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi	—	—	—
12.	—	—	—	Th 234	? 237	U 240	—	—

(«Основы химии», изд. 3, ч. 1, СПб., 1877, стр. XII)

{ типические элементы }															
H Li Be B C N O F															
Na Mg Al Si P S Cl															
K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	..	Zn	Ga	?	As Se Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd	Ag	..	Cd	In	Sn	Sb Te J
Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt	Au	..	Hg	Tl	Pb	Bi —
—	—	—	Th	?	U	Нечетные ряды									

[855]

ТАБЛИЦА 1-я
УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ПРОСТЫХ ТЕЛ

	d	v		d	v		d	v		d	v
Li	0,58	12	K	0,87	45	Rb	1,5	55	Ba	3,7 ?	37
Be	2,1	4,5	Ca	1,6	25	Sr	2,5	35	La	6,1 ?	23
B	2,7	4,1	V	5,5	9,2	Zr	4,1	22	Ce	6,6 ?	21
C	3,5 *	3,4	Cr	6,8	7,7	Nb	6,5	14	Di ?	6,5 ?	22
	2,2	5,5	Mn	7,5	7,3	Mo	8,6	12	Ta	10,4 ?	17
	—	—	Fe	7,8	7,2	Ru	11	9	W	17,6	10
Na	0,97	24	Co	8,5	7,0	Rh	12	9	Os	21	9
Mg	1,7	14	Ni	8,6	7,0	Pd	12	9	Ir	22	9
Al	2,6	11	Cu	8,8	7,2	Ag	10,5	10	Pt	21,	9
Si	2,3	12	Zn	7,0	9,3	Cd	8,7	13	Au	19,3	10
P	1,8	17	Ga	5,9	11,5	In	7,3	15	Hg	13,6	15
	2,2	14	»	»	»	Sn	7,2	16	Tl	11,8	17
S	2,1	15	As	5,7	13	Sb	6,7	18	Pb	11,3	18
	1,9	17	Se	4,4	18	Te	6,2	20	Bi	9,8	21
Cl	1,3	27	Br	3,0	27	J	4,9	26	Th	7,7	30
—	—	—	—	—	—	—	—	—	U	18,4	13

* Там, где дано два числа для одного простого тела (C, P, S), должно подразумевать два изменения, ясно отличающиеся плотностью, например алмаз и графит, белый и красный фосфор. Плотности даны в 2 цифры, потому что от влияния температуры, способа получения, сдавливания, кования и т. п. обстоятельств плотность твердых тел меняется, например у серебра от 9,6 до 10,6.

(«Основы химии», изд. 3, ч. 2, СПб., 1877, стр. 855)

[857]

ТАБЛИЦА 2-я
УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ОКИСЛОВ

	d	v		d	v		d	v
$\frac{1}{2}$ H ₂ O	0,917 *	9,8	MnO	5,0	14	$\frac{1}{2}$ Sb ₂ O ₃	5,7	26
$\frac{1}{2}$ H ₂ O ₂	1,452	11,7	$\frac{1}{2}$ Mn ₂ O ₃	4,7	17	$\frac{1}{2}$ Sb ₂ O ₅	6,5	25
BeO	3,0	8,5	MnO ₂	4,8	18	TeO ₂	5,9	27
$\frac{1}{2}$ B ₂ O ₃	1,8	19	$\frac{1}{2}$ Fe ₂ O ₃	5,2	15	$\frac{1}{2}$ J ₂ O ₅	4,5	37
CO ₂	0,95 **	46	CoO	5,6	13	—	—	—
$\frac{1}{2}$ N ₂ O	0,9 **	24	$\frac{1}{2}$ Co ₂ O ₃	5,2	16	BaO	5,4	28
NO ₂	1,43 **	32	NiO	6,6	11	BaO ₂	5,0	34
—	—	—	$\frac{1}{2}$ Ni ₂ O ₃	4,8	17	$\frac{1}{2}$ La ₂ O ₃	6,2	26
$\frac{1}{2}$ Na ₂ O	2,8	11	$\frac{1}{2}$ Cu ₂ O	5,9	12	CeO ₂	6,9	25
MgO	3,6	11	CuO	6,4	13	$\frac{1}{2}$ Di ₂ O ₃	6,7	25
$\frac{1}{2}$ Al ₂ O ₃	3,9	13	ZnO	5,6	14	$\frac{1}{2}$ Ta ₂ O ₅	7,2	31
SiO ₂	2,65	23	$\frac{1}{2}$ As ₂ O ₃	3,8	26	WO ₃	7,2	32
$\frac{1}{2}$ P ₂ O ₅	2,4 ***	30	—	—	—	—	—	—
SO ₂	1,45	44	SrO	4,6	22	$\frac{1}{2}$ Hg ₂ O	9,8	21
SO ₃	1,97 ****	41	$\frac{1}{2}$ Y ₂ O ₃	4,8	21	HgO	11,2	19
$\frac{1}{2}$ Cl ₂ O ₃	1,36	44	ZrO ₂	5,5	22	PbO	9,3	26
—	—	—	$\frac{1}{2}$ Nb ₂ O ₅	4,4	30	PbO ₂	9,0	27
$\frac{1}{2}$ K ₂ O	2,7	17	MoO ₃	4,4	33	$\frac{1}{2}$ Bi ₂ O ₃	8,2	28
CaO	3,2	18	$\frac{1}{2}$ Ag ₂ O	7,2	16	ThO ₂	9,2	29
TiO ₂	4,0	20 ****	CdO	8,1	16	UO ₂	11,1	24
$\frac{1}{2}$ V ₂ O ₅	3,5	26	SnO ₂	6,9	22			
$\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃	5,6	14						
CrO ₃	2,7	37						

* Лед — плотность при 0° по Бунзену.

** Сжатый газ при 0°.

*** По Томсену плотности гидратов H₃PO₂, H₃PO₃ и H₃PO₄ суть: 1,49; 1,65 и 1,88, а потому объемы = 44,3, 49,6 и 52.**** Вес TiO₂ и SO₃ одинаков и = 80, а плотность титанового ангидрида в два раза превышает плотность серного ангидрида. В то же время первый трудно, а последний очень легко вступает в множество реакций, чему содействует и разность форм окисления.

(«Основы химии», изд. 3, ч. 2, СПб., 1877, стр. 857)

[1432] ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

H Li; Be; B; C; N; O; F. Типичские элементы.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII
								—	Na	Mg	Al	Si	P	S
														Cl
K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	—	As
														Se
Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
														Te
														J
Cs	Ba	La	Ce	?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
														—
—	—	Er	Di?	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
														—
—	—	—	Th	—	U	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(«Основы химии», изд. 3, ч. 2, СПб., 1877, стр. 1432)

4a

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ОКИСЛОВ ИЗ ЧЕТВЕРТОГО ИЗДАНИЯ

Часть 1 (сентябрь 1881 г.); часть 2 (январь 1882 г.)

[XV] ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГРУППАМ И РЯДАМ.⊙

Группа:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Ряд 1.	·	H						Водородные соедин.
— 2.	Li	Be	B	C	N	O	F	
— 3.	·	Na	·	·	·	·	·	
— 4.	K	·	Al	Si	P	S	Cl	
— 5.	·	(Cu)	·	·	V	Cr	Mn	Fe. Co. Ni. Cu.
— 6.	Rb	·	Sc	Ti	·	·	·	
— 7.	·	Zn	·	·	As	Se	Br	
— 8.	(Ag)	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	·	Ru. Rh. Pd. Ag.
— 9.	·	Cd	·	·	·	Te	J	
— 10.	·	Ba	La	Ce	Di	·	·	
— 11.	(Au)	·	·	·	Ta	W	·	Os. Ir. Pt. Au.
— 12.	·	Hg	Tl	Pb	·	·	·	
		·	·	Th	·	U	·	
	R ² O	R ² O ²	R ² O ³	R ² O ⁴	R ² O ⁵	R ² O ⁶	R ² O ⁷	Высшие окислы.
		RO		RO ²		RO ³		RO ⁴

(«Основы химии», изд. 4, ч. 1, СПб., 1881, стр. XV)

[XVI] ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,
ОСНОВАННАЯ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ, ВЫРАЖАЮЩАЯ ИХ
СХОДСТВО И СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ИХ СПОСОБНОСТИ
К СОЕДИНЕНИЮ С КИСЛОРОДОМ, ВОДОРОДОМ И ДР. ЭЛЕМЕНТАМИ

Расположение элементов по периодам.

R ² O	I		Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 133	— —	— —
RO	II		Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	— —	— —
R ² O ³	III		B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	— —
RO ²	IV	(H ⁴ C)	C = 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	— —	Th 231
R ² O ⁵	V	(H ³ N)	N = 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	— —
RO ³	VI	(H ² O)	O = 16	Cr 52	Mo 96	— —	W 184	U 240
R ² O ⁷	VII	(HF)	F = 19	Mn 55	— —	— —	— —	— —
RO ⁴	VIII			Fe 56	Ru 103	— —	Os 192?	— —
				Co 58	Rh 104	— —	Ir 193	— —
				Ni 59	Pd 106	— —	Pt 195	— —
R ² O	I	H = 1	Na = 23	Cu 63	Ag 108	— —	Au 196	— —
RO	II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	— —	Hg 200	— —
R ² O ³	III		Al 27	Ga 69	In 113	— —	Tl 204	— —
RO ²	IV	(H ⁴ R)	Si 28	?? 72	Sn 118	— —	Pb 206	— —
R ² O ⁵	V	(H ³ R)	P 31	As 75	Sb 120	— —	Bi 209	— —
RO ³	VI	(H ² R)	S 32	Se 79	Te 125?	— —	— —	— —
R ² O ⁷	VII	(HR)	Cl 35,5	Br 80	J 127	— —	— —	— —
Период:			1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й

Двойною чертою отделены:
типические элементы.

Вверху таблицы элементы четных, внизу — нечетных рядов.

(«Основы химии», изд. 4, ч. 1, СПб., 1881, стр. XVI)

{ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ ПО ПЕРИОДАМ}

(«Основы химии», изд. 4, ч. 2, СПб., 1882, стр. 679.)

[686]

ТАБЛИЦА 1
УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ПРОСТЫХ ТЕЛ

(d)*	v	(d)	v	(d)	v	(d)	v	(d)	v	(d)	v
Li (0,58)	12	K (0,87)	45	Rb (1,5)	56	Cs ?	?	—	—	—	—
Be (1,64)	5,5	Ca (1,6)	25	Sr (2,5)	35	Ba (3,7)	37	—	—	—	—
B (2,7)	4,1	Sc ?	(17)	Yt ?	—	La (6,1)	23	—	—	—	—
C (3,5)	3,4	Ti ?	(12)	Zr (4,1)	22	Ce (6,6)	21	—	—	Th (7,7)	30
N (0,4)	34?	V (5,5)	9,2	Nb (6,5)	14	Di (6,5)	22	Ta (10?)	17	—	—
O (0,8)**	19?	Cr (6,8)	7,7	Mo (8,5)	12	—	—	W (17,6)	10	U (18,1)	13
F ?	—	Mn (7,5)	7,3	—	—	—	—	—	—	—	—
		Fe (7,8)	7,2	Ru (11)	9	—	—	Os (22,5)	9	—	—
		Co (8,5)	7,0	Rh (12)	9	—	—	Ir (22)	9	—	—
		Ni (8,6)	7,0	Pd (12)	9	—	—	Pt (21,5)	9	—	—
Na (0,97)	24	Cu (8,8)	7,2	Ag (10)	10	—	—	Au (19,3)	10	—	—
Mg (1,7)	14	Zn (7,0)	9,3	Cd (8,7)	13	—	—	Hg (13,6)	15	—	—
Al (2,6)	11	Ga (5,9)	11	In (7,3)	15	—	—	Tl (11,8)	17	—	—
Si (2,3)	12	— ?	12?	Sn (7,2)	16	—	—	Pb (11,3)	18	—	—
P (2,2)	14	As (5,7)	13	Sb (6,7)	18	—	—	Bi (9,8)	21	—	—
S (2,1)	15	Se (4,4)	18	Te (6,2)	20	—	—	—	—	—	—
Cl (1,3)	27	Br (3,0)	27	J (4,9)	26	—	—	—	—	—	—

* Для углерода взят объем, принадлежащий алмазу, для угля и графита плотности меньше, объем — больше. Для фосфора и серы даны объемы таких видоизменений, которых плотности наибольшие, например красного фосфора 2,2, а у обыкновенного 1,8.

** Пикте, Оффре и Каильте для сгущенного, жидкого кислорода дают плотность около 0,84 (при -230° и 200 атмосфер давления). Азот оказывается (Каильте и Готфейль) в два раза легче кислорода, а водород в 25 раз ($d=0,032$ при -230° и 275 атмосфер). Определения эти нельзя еще считать точными.

(«Основы химии», изд. 4, ч. 2, СПб., 1882, стр 686)

[687]

ТАБЛИЦА 2
УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ОКИСЛОВ

$\frac{1}{2} R_2O$	Li (2,1) 7,1	K (2,7) 17			
RO	Be (3,0) 8,3	Ca (3,2) 18	Sr (4,6) 22	Ba (5,4) 28	
$\frac{1}{2} R_2O_3$	B (1,8) 19	Sc (3,9) 18	Y (5,0) 22	La (6,5) 25	Yb*** (9,2) 21
RO ²	C (1,0) 46	Ti (4,0) 20**	Zr (5,5) 22	C 25	Th (9,9) 27
$\frac{1}{2} R_2O_5$	N (1,6) 34	V (3,5) 26	Nb (4,4) 30	Di ?	Ta (7,2) 31
RO ³	O — —	Cr (2,7) 37	Mo (4,4) 33	W (7,2) 32	U (?5,1) 56
$\frac{1}{2} R_2O$	Na (2,8) 11	Cu (5,9) 12	Ag (7,3) 16	Au ?	
RO	Mg (3,6) 11	Zn (5,6) 14	Cd (8,1) 16	Hg (11,2) 19	
$\frac{1}{2} R_2O_3$	Al (3,9) 13	Ga ?	In (7,2) 19	Tl ?	
RO ²	Si (2,6) 23	?	Sn (6,9) 22	Pb (9,0) 27	
$\frac{1}{2} R_2O_5$	P (2,4) 30*	As ?	Sb (6,5) 25	Bi (5,1) 49	
RO ³	S (1,9) 41	Se ?	Te ?		

 $\frac{1}{2} R_2O$: H (0,92) 9,8; N (0,9) 24; Hg (9,6) 21.

RO: H (1,45) 12; Mn (5,0) 14; Ni (6,6) 11; Cu (6,4) 13; Pb (9,3) 26.

 $\frac{1}{2} R_2O_3$: Cl (1,36) 44; Mn (4,7) 17; Ni (4,8) 17; Cr (5,6) 14; As (3,8) 26; Fe (5,2) 15; Di (6,7) 25; Bi²O³ (8,2) 28.RO²: N (1,43) 32; SO² (1,45) 44; MnO² (4,8) 18; TeO² (5,9) 27. $\frac{1}{2} R_2O_5$ J (4,5) 37.* По Томсену гидраты H³PO², H³PO³, H³PO⁴ имеют уд. веса 1,49; 1,65; 1,88, а потому объемы = 44, 49, 52.** Обратим внимание на то, что веса SO³ и TiO² = 80, а объемы суть 41 и 20, то есть у SO³ вдвое более, чем у TiO², и первая окись энергическая, легко реагирующая, так сказать рыхлая, доступная, сравнительно со второю — плотною.

*** Этот металл Гоглунд называл ербием, Мариньяк, Нильсон — иттербием, его окись имеет плотн. 9,175.

(«Основы химии», изд. 4, ч. 2, СПб., 1882, стр. 687)

5а

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПЯТОГО ИЗДАНИЯ
(май 1889 г.)

[VII] РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГРУППАМ И РЯДАМ

Группа:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Ряд 1.	Н	Be	B	C	N	O	F	Водородные соедин.
» 2.	Li	Be	B	C	N	O	F	
» 3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
» 4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe. Co. Ni. Cu.
» 5.	(Cu)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
» 6.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru. Rh. Pd. Ag.
» 7.	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
» 8.	Cs	Ba	La	Ce	Di?			—, — — —
» 9.								
» 10.			Yb		Ta	W		Os. Ir. Pt. Au.
» 11.	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi			
» 12.				Th		U		
	R ² O	R ² O ² RO	R ² O ³	R ² O ⁴ RO ²	R ² O ⁵	R ² O ⁶ RO ³	R ² O ⁷	Высшие окислы. RO ⁴

(«Основы химии», изд. 5, СПб., 1889, стр. VII)

Періодичність хімічних елементів.

Простота тѣла и ихъ свойства.

Формы водородныхъ соединенийъ.

Зас. и металлогенн. мѣст.

Формы едособразныхъ окисловъ.

Свойства высшихъ едособразныхъ окисловъ.

Мале. окисл. дѣл. окисл.

Простота тѣла и ихъ свойства.	Формы водородныхъ соединенийъ.				Зас. и металлогенн. мѣст.	Формы едособразныхъ окисловъ.				Свойства высшихъ едособразныхъ окисловъ.						
	t	α	s	A		RH ^m в R(CH ⁿ) ^m	R	A	[6]	1 = n	[7]	R ² O ⁿ	[8]	[9]	[10]	[11]
Водородъ.	<200°	—	<0,05	>20	m=1	H	1	1	1	1 = n	—	—	—	—	—	—
Литій . .	180°	—	0,59	12	—	Li	7	1	1	1	—	—	—	—	—	—
Бериллій . .	(900°)	—	1,64	5,5	—	Be	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Боръ . .	(1300°)	—	2,5	4,4	3	B	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Угль . .	>(2500°)	—	<2,0	>6	4	C	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Азотъ . .	—203°	—	<0,7	>20	3	N	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кислородъ . .	<200°	—	<1,0	>16	2	O	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фторъ . .	—	—	—	—	1	F	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Натрій . .	96°	071	0,98	23	1	Na	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Магній . .	500°	027	1,74	14	2	Mg	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Алюминій . .	600°	023	2,6	11	3	Al	27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кремній . .	(1200°)	008	2,3	12	4	Si	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фосфоръ . .	44°	128	2,2	14	3	P	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сѣра . .	114°	067	2,07	15	2	S	32	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Хлоръ . .	—75°	—	1,3	27	1	Cl	35 ^{1/2}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Калій . .	58°	084	0,87	45	—	K	39	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кальцій . .	(800°)	—	1,6	25	—	Ca	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Скандій . .	—	—	(2,5)	(18)	—	Sc	44	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Титанъ . .	(2500°)	—	(5,1)	(9,4)	—	Ti	48	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ванадій . .	(2000°)	—	5,5	9,2	—	V	51	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Хромъ . .	(2000°)	—	6,5	8,0	—	Cr	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Марганецъ . .	(1500°)	—	7,5	7,3	—	Mn	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Железо . .	1400°	012	7,8	7,2	—	Fe	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кобальтъ . .	(1400°)	013	8,6	6,8	—	Co	58 ^{1/2}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Никкель . .	1350°	017	8,7	6,8	—	Ni	59	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мѣдь . .	1054°	029	8,8	7,2	—	Cu	63	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Цинкъ . .	433°	—	7,1	9,2	—	Zn	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Галій . .	30°	—	5,96	12	—	Ga	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Германій . .	900°	—	5,47	13	—	Ge	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мышьякъ . .	500°	006	5,7	13	—	As	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Селень . .	217°	—	4,8	16	—	Se	79	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бромъ . .	—7°	—	3,1	26	—	Br	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Рубидій . .	39°	—	1,5	57	—	Rb	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Стронцій . .	(600°)	—	2,5	35	—	Sr	87	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Иттрій . .	—	—	(3,4)	(26)	—	Y	89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Цирконій . .	(1500°)	—	4,1	22	—	Zr	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ніобій . .	—	—	7,1	13	—	Nb	94	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Молибдѣнъ . .	—	—	8,6	12	—	Mo	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Рутеній . .	(2000°)	010	12,2	8,4	(1)	Ru	103	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Родій . .	(1900°)	008	12,1	8,6	—	Rh	104	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Палладій . .	1500°	012	11,4	8,3	—	Pd	106	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Серебро . .	950°	010	10,5	10	—	Ag	108	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кадмій . .	320°	031	8,6	13	2	Cd	112	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Индій . .	176°	046	7,4	14	—	In	113	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Олово . .	230°	023	7,2	16	—	Sn	118	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сурьма . .	432°	012	6,7	18	—	Sb	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Теллуръ . .	456°	017	6,4	20	—	Te	125	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Йодъ . .	114°	—	4,9	26	2	I	127	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Цезій . .	27°	—	1,88	71	1	Cs	133	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Барій . .	—	—	3,75	36	—	Ba	137	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Лантанъ . .	(600°)	—	6,1	23	—	La	138	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Перій . .	(700°)	—	6,6	21	—	Ce	140	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Дидимій . .	(800°)	—	6,5	22	—	Di	142	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Иттербій . .	—	—	(6,9)	(25)	(14)	Yb	173	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Танталъ . .	—	—	10,4	18	(1)	Ta	182	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вольфрамъ . .	(1500°)	—	19,1	9,6	—	W	184	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Осмій . .	(2500°)	007	22,5	8,5	(1)	Os	191	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Иридій . .	2000°	007	22,4	8,6	—	Ir	193	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Платина . .	1775°	005	21,5	9,2	—	Pt	196	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Золото . .	1045°	014	19,3	10	—	Au	198	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ртуть . .	—39°	—	13,6	15	2	Hg	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Талій . .	294°	031	11,8	17	—	Tl	204	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Свинецъ . .	326°	029	11,3	18	3	Pb	206	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Висмутъ . .	268°	014	9,8	21	—	Bi	208	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Торій . .	—	—	11,1	21	(3)	Th	232	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Уранъ . .	(800°)	—	18,7	13	(1)	U	240	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(1) > значит, что действительное число больше выписанного. < значит, что действительное число меньше того, которое написано. Температуру плавления (t) простых металлов (Vollle). Температуры, определяемые без численных указаний (лишь относительно), заключены в скобки.

(2) Специфический коэффициент расширения твердых тел при 0° по 100° приняты следующие значения: Флао. Число.

[3] Углубный вѣс в простыхъ тѣлахъ въ твердомъ или жидкомъ состояніи. Въ скобкахъ вписаны уд. вѣса, до сихъ поръ не наблюденные, по изобрѣтенію на основаніи периодическаго закона. Также замѣчаніе относится къ столбцамъ 4, 8, 9 и 10, гдѣ не наблюденныя цифры.

[4] Средние удельные объемы атомов протонов теля в теля, и жидк. состояниях; получают делением A на Z .

[5] Условное выражение состава частиц (объем пара = объем K^+) водородистых и металл-органических соединений, образующихся из металлов, при этом, если элемент дает как водородное соединение данной формы, так и металл-органическое, то число выбрано жидким, иначе, если же водородного соединения нет, то — обобщенным. Напр., при Sb стоит 3 жидких шрифтов, что означает, что вещества SbH_3 , $Sb(CN)_3$ и т. п. При Pb число 4 простыми шрифтами, показывает, что вещества PbH_4 , $Pb(CN)_4$ и т. п.

[6] Между опциями элементов и их атомными номерами оставлены свободные строки ~~~~ и числа, обозначающие количество нейтронов в порядковой системе промежуточных элементов. Так от Di до Ub не достает 14 элементов. Ядротоп, что некоторые из родившихся элементов, были открыты, но еще недостаточно надфоновых, входят в этот промежуток.

[illegible]

[8] Указаний нет в s' высших сопоставленных окладах в W , стоящее противу W , отбывает WU_0 или WU_1 .

[illegible]

(Фотооспроектирование таблиц-вкладыш. «Основы химии», изд. 5, СПб., 1989, между стр. 464—465).

(VIII)

АТОМНЫЕ ВЕСА ЭЛЕМЕНТОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ПЕРИОДАМ

Группы	Высшие соле- образ- ные окислы	Типический или 1-й малый период	Большие периоды:				
			1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
I	R ² O	Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 133	— —	— —
II	RO	Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	— —	— —
III	R ² O ³	B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	— —
IV	RO ²	C = 12	Ti 48	Zr 90	Ce 140	— —	Th 232
V	R ² O ⁵	N = 14	V 51	Nb 94	— —	Ta 182	— —
VI	RO ³	O = 16	Cr 52	Mo 96	— —	W 184	Ur 240
VII	R ² O ⁷	F = 19	Mn 55	— —	— —	— —	— —
VIII	{		Fe 56	Ru 103	— —	Os 191	— —
			Co 58 ^{1/2}	Rh 104	— —	Ir 193	— —
			Ni 59	Pd 106	— —	Pt 196	— —
			Cu 63	Ag 108	— —	Au 198	— —
I	R ² O	H = 1 Na = 23	Zn 65	Cd 112	— —	Hg 200	— —
II	RO	Mg = 24	Ga 70	In 112	— —	Tl 204	— —
III	R ² O ³	Al = 27	Ge 72	Sn 118	— —	Pb 206	— —
IV	RO ²	Si = 28	As 75	Sb 120	— —	Bi 208	— —
V	R ² O ⁵	P = 31	Se 79	Te 125	— —	— —	— —
VI	RO ³	S = 32	Br 80	J 127	— —	— —	— —
VII	R ² O ⁷	Cl = 35 ^{1/2}					
		2-й малый период.	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
			Большие периоды.				

(«Основы химии», изд. 5, СПб., 1889, стр. XVIII)

(«Основы химии», изд. 5, СПб., 1889, стр. 461)

6a

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ШЕСТОГО ИЗДАНИЯ

(февраль 1895 г.)

[X] РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГРУППАМ И РЯДАМ

ГРУППЫ:		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Ряд	1.	· H	· Be	· B	· C	· N	· O	· F	· Fe. Co. Ni. Cu.
»	2.	· Li	· Mg	· Al	· Si	· P	· S	· Cl	
»	3.	· Na	· Ca	· Sc	· Ti	· V	· Cr	· Mn	
»	4.	· K	· (Cu)	· Ga	· Ge	· As	· Se	· Br	
»	5.	· Rb	· Sr	· Y	· Zr	· Nb	· Mo	· —	
»	6.	· (Ag)	· Cd	· In	· Sn	· Sb	· Te	· J	
»	7.	· Cs	· Ba	· La	· Ce	· Di?	· —	· —	
»	8.	· —	· —	· Yb	· —	· —	· —	· —	
»	9.	· —	· —	· —	· —	· —	· —	· —	
»	10.	· —	· —	· —	· —	· —	· —	· —	
»	11.	· (Au)	· Hg	· Tl	· Pb	· Bi	· —	· —	
»	12.	· —	· —	· —	· Th	· —	· U	· —	
		R ² O	R ² O ²	R ² O ³	R ² O ⁴	R ² O ⁵	R ² O ⁶	R ² O ⁷	Высшие окислы. RO ⁴
		—	RO	—	RO ²	· RH ³	· RH ²	· RH	Водородные соедин.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И АТОМНЫЕ ВЕСА ЭЛЕМЕНТОВ

[XI]

(с указанием страниц, на которых они описаны)

I	Li 7 стр. 398.	K 39 стр. 377.	Rb 86 стр. 400.	Cs 133 стр. 400.	—	—
II	Be 9 стр. 427.	Ca 40 стр. 409.	Sr 88 стр. 425.	Ba 137 стр. 425.	—	—
III	B 11 стр. 473.	Sc 44 стр. 496.	Y 89 стр. 496.	La 138 стр. 496.	Yb 173 стр. 496.	—
IV	C 12 стр. 238.	Ti 48 стр. 533.	Zr 91 стр. 534.	Ce 140 стр. 496.	? 178 стр. 496.	Th 232 стр. 535.
V	N 14 стр. 159.	V 51 стр. 568.	Nb 94 стр. 569.	? Di 142 стр. 496.	Ta 183 стр. 569.	—
VI	O 16 стр. 109.	Cr 52 стр. 623.	Mo 96 стр. 633.	—	W 184 стр. 633.	U 239 стр. 639.
VII	F 19 стр. 341.	Mn 55 стр. 642.	? 99	—	—	—
VIII		Fe 56 стр. 651.	Ru 102 стр. 691.	—	Os 192 стр. 691.	
		Co 59 стр. 677.	Rh 103 стр. 691.	—	Ir 193 стр. 697.	
		Ni 59,5 стр. 677.	Pd 106 стр. 691.	—	Pt 196 стр. 691.	

2-й ряд. Типичные элементы.

4-й ряд.

6-й ряд.

8-й ряд.

10-й ряд.

12-й ряд.

I	<u>H 1</u> стр. 82.	<u>Na 23</u> стр. 356.	<u>Cu 64</u> стр. 711.	<u>Ag 108</u> стр. 723.	—	<u>Au 197</u> стр. 743.
II	<u>Mg 24</u> стр. 409.	<u>Zn 65</u> стр. 458.	<u>Ga 70</u> стр. 94.	<u>Cd 112</u> стр. 463.	—	<u>Hg 200</u> стр. 464.
III	<u>Al 27</u> стр. 479.	<u>Ge 72</u> стр. 519.	<u>As 75</u> стр. 556.	<u>In 114</u> стр. 494.	—	<u>Tl 204</u> стр. 495.
IV	<u>Si 28</u> стр. 499.	<u>Se 79</u> стр. 619.	<u>Te 125</u> стр. 621.	<u>Sn 119</u> стр. 519.	—	<u>Pb 207</u> стр. 525.
V	<u>P 31</u> стр. 536.	<u>Br 80</u> стр. 344.	<u>J 127</u> стр. 346.	<u>Sb 120</u> стр. 562.	—	<u>Bi 209</u> стр. 565.
VI	<u>S 32</u> стр. 571.				—	—
VII	<u>Cl 35,5</u> стр. 294.				—	—

(Двумя чертами означены те из элементов, которые весьма распространены в природе. Одной подчеркнуты те, которые, хотя и не часто встречаются в природе, но имеют значительное распространение в промышленности и общепитии).

(«Основы химии», изд. 6, СПб., 1895, стр. XI)

[455] К ТАБЛИЦЕ, ПОМЕЩЕННОЙ на стр. [456] и [457]

В столбцах 1, 2, 3 и 4 дан частичный состав водородных и металлоорганических соединений, представляющих характернейшие формы, образуемые элементами. Так как в 1-м столбце помещены лишь те, которые отвечают форме RH^4 , во втором RH^3 , в третьем RH^2 и в 4-м RH , то периодичность выступает с ясностью (см. столбец 16).

В столбце 5 приведены знаки всех более или менее хорошо известных элементов, расположенных по порядку возрастания весов атома.

В столбце 6-м даны атомные веса с тем их значением, которое по настоящее время представляется наиболее достоверным по определениям исследователей, поименованных в скобках. При расчете этих чисел из данных опыта принят атомный вес кислорода=16. Некоторые из чисел вновь мною разочтены на основании наиболее достоверных данных Стаса (см. гл. 24 и числа Стаса в таблице, где они взяты по расчетам Ван-дер-Платса и Томсена).

В столбцах 7—14 приведен состав солеобразных соединений элементов, располагая их по формам RH , RH^2 . . . до RH^8 (в 14-м столбце). Если элемент R имеет металлический характер, как H , Li , Be и т. п., то под знаком X должно подразумевать Cl , NO^3 , $\frac{1}{2}SO^4$ и т. п. галоидные остатки или (OH) , если образуется полный гидрат (щелочь, водное основание) или $\frac{1}{2}O$, $\frac{1}{2}S$ и т. п., когда образуется безводная окись, сернистый металл и т. п. Например: $NaCl$, $Mg(NO^3)^2$, $Al^2(SO^4)^3$ отвечают NaX , MgX^2 и AlX^3 , как и $Na(OH)$, $Mg(OH)^2$, $Al(OH)^3$, Na^2O , MgO , Al^2O^3 и т. п. Если же элемент, подобно C или N , обладает металлоидным или кислотным характером, то под X должно подразумевать (OH) — при образовании гидратов; (OM) — при образовании солей, где M есть эквивалент металла, $\frac{1}{2}O$ — при образовании ангидрида, и Cl при образовании хлорангидрида, и в таком случае (т. е. для кислотных соединений), вместо X , поставлено Z , например, формулы COZ^2 , NO^2Z , MnO^3Z , FeO^2Z^2 и JZ^3 отвечают $CO(NaO)^2=Na^2CO^3$, $COCl^2$, CO^2 , $NO^2(NaO)=NaNO^3$, NO^2Cl , $NO^2(OH)=HNO^3$; $MnO^3(OK)=KMnO^4$; JCl^3 и т. п.

В столбце 15-м приведен состав перекисей элементов, считая их безводными, причем звездочка (*) поставлена у тех, которых состав непрочно установлен, а черта означает, что для элемента еще не получено перекисных соединений. Перекиси содержат более кислорода, чем в высших солеобразных окислах тех же элементов, сильно окисляют и легко дают перекись водорода. Это последнее обстоятельство заставляет их относить к типу перекиси водорода, если основания и кислоты относятся к типу воды (см. выноски 7 и 11 bis).[⊙]

В столбце 16-м приведен состав низших водородистых соединений, подобных N^3H и Na^2H . Они часто могут быть рассматриваемы как сплавы водорода, который часто из них выделяется при сравнительно слабом нагревании. По своей

природе они глубоко отличаются от водородных соединений, приведенных в столбцах 1—4 (см. выноску 12).

В столбце 17-м даны уд. веса простых тел в твердом и жидком состояниях, причем звездочкой (*s) означены или такие, которые лишь можно предполагать (например, уд. вес фтора и водорода, которые в жидком виде не получены), — судя по аналогиям, или такие (как для кислорода и азота), которые изменяются очень быстро с переменою температуры, давления и состояния (например, для углерода при переходе от угля к графиту и алмазу). А так как уд. вес вообще изменяется с температурою, степеньюковки и т. п., то приводимые числа, хотя избраны из достовернейших источников, не могут быть считаемы абсолютно верными и должны быть почитаемы лишь приближенными. Они явно показывают некоторую периодичность, например, от Al в обе стороны (Al, Mg, Na — атомный вес уменьшается и Al, Si, P, S, Cl — атомный вес увеличивается) уд. веса уменьшаются, точно также от Cu, Ru и Os.

Те же замечания относятся к числам 18-го столбца, в котором даны, так называемые, объемы атомов простых тел или частные из веса атома на уд. вес. Для Na, K, Rb и Cs получаются пайбольшие объемы атома среди соседних с ними. Для Ni, Pd и Os — наименьшие, а это и указывает на периодичность этого свойства простых тел.

В последнем, 19-м, столбце приведены температуры плавления простых тел, в которых, там где есть достаточно данных, замечается также своя периодичность, т. е. свои наибольшие и наименьшие значения, между которыми существуют переходные величины, как видно, например, в ряде Cl, K, Ca, Sc и Ti или в ряде Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga и Ge.

(«Основы химии», изд. 6, СПб., 1895, стр. 455)

Rb	85,5	(Goodfellow)	PbX	SX	YX ²	ZrX ²	MoX ²	RbX ²	1,5	6,1	10,0	20,0
Sr	87,6	(Dumas)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	89	(Clayton)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zr	90,9	(Bailey)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	94	(Maurer)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	96,0	(Maurer)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Получены из: (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer) (Maurer)												
Rb	85,5	(Goodfellow)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rh	101,1	(Joly)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rh	101,1	(Joly)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd	106,4	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	107,9	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	112,4	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
In	114,8	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn	118,7	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb	121,8	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Te	127,6	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	208,9	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Получены из: (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller)												
Ca	40,1	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	137,3	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
La	138,9	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	140,1	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Получены из: (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller)												
Os	190,2	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ir	192,2	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	195,1	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	197,0	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	200,6	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tl	204,4	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	207,2	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	208,9	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Получены из: (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller)												
Th	232,0	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U	238,0	(Waller)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Получены из: (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller)

Получены из: (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller) (Waller)

(Фотовоспроизведение таблицы. «Основы химии», изд. 6, 1895, СПб., стр. 456—457).

(ноябрь)

ПЕРИОДЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,

Газообр. водородные соед.		Высшие солеобр. окислы	Группы	Типические элементы		Высшие солеобразн. окислы	Группы	
						R^2O	I	$K = 39,1$
						RO	II	$Ca = 40,1$
						R^2O^3	III	$Sc = 44,1$
						RO^2	IV	$Ti = 48,1$
						R^2O^5	V	$V = 51,4$
						RO^3	VI	$Cr = 52,1$
						R^2O^7	VII	$Mn = 55,0$
							VIII	$\left\{ \begin{array}{l} Fe = 55,9 \\ Co = 59 \\ Ni = 59^{***} \end{array} \right.$
RH^4	R^2O	I	$H = 1,008$	$Li = 7,03$	$Na = 23,05$			$Cu = 63,6$
RH^3	RO	II		$Be = 9,1$	$Mg = 24,3$			$Zn = 65,4$
RH^2	R^2O^3	III		$B = 11,0$	$Al = 27,0$			$Ga = 70,0$
RH	RO^2	IV		$C = 12,0$	$Si = 28,4$			$Ge = 72,3$
	R^2O^5	V		$N = 14,04$	$P = 31,0$			$As = 75,0$
	RO^3	VI		$O = 16,00$	$S = 32,06$			$Se = 79$
	R^2O^7	VII		$F = 19,0$	$Cl = 35,45$			$Br = 79,95$
0	0	0 *	$He = 4,0$	$Ne = 19,9$	$Ar = 38^{**}$			$K = 81,8$

***** Судя по свойствам и по периодической системе, теллур должен иметь атомный вес меньший, чем иод, а опыт дает доныне обратное: для теллура от 126,4 (Штейнер) до 127,9 (Метцнер), в среднем 127,7, а для иода немного менее,

ИЗ СЕДЬМОГО ИЗДАНИЯ

1902 г.)

СЧИТАЯ АТОМНЫЙ ВЕС КИСЛОРОДА $O = 16^{\odot}$

Элементы четных рядов

Rb = 85,4	Cs = 132,9	—	—
Sr = 87,6	Ba = 137,4	—	Rd = 224 *****
Y = 89,0	La = 139	Yb = 173	—
Zr = 90,6	Ce = 140 *****	—	Th = 232
Nb = 94,0	—	Ta = 183	—
Mo = 96,0	—	W = 184	U = 239
? = 99 ****	—	—	—
Ru = 101,7	—	Os = 191	—
Rh = 103,0	—	Ir = 193	—
Pd = 106,5	—	Pt = 194,9	—
Ag = 107,9	—	Au = 197,2	—
Cd = 112,4	—	Hg = 200,0	—
In = 114,0	—	Tl = 204,1	—
Sn = 119,0	—	Pb = 206,9	—
Sb = 120,0	—	Bi = 208,5	—
Te = 127*****	—	—	—
J = 127	—	—	—
Xe = 128	—	—	—

Элементы нечетных рядов

Д. Менделеев
1869—1902

а именно по Стасу 126,96, а по Ладенбургу 126,98. Оба числа близки к 127, а потому можно полагать, что либо атомный вес иода при дальнейшем исследовании окажется более 127 (это возможно, т. к. иод сушили CaCl_2 , а это может вводить хлор), или для теллура получится число менее 127.

***** Между $\text{Ce} = 140$ и $\text{Ta} = 183$ недостает целого большого периода, но ряд редких элементов (изучение их не полно), например $\text{Pr} = 140,5$, $\text{Nd} = 143,6$, $\text{Gd} = 156$, $\text{Er} = 166$, $\text{Yb} = 173$ и др., представляет, по современным сведениям, вес атома, как раз восполняющий этот промежуток, а потому в указанном месте периодическая система элементов представляет своего рода разрыв, требующий новых изысканий.

***** По исследованиям г-жи Кюри (1902) радий (стр. 675) (один из радиоактивных элементов) сходен с барием и имеет атомный вес от 223 до 225.

(«Основы химии», изд. 7, СПб., 1903, стр. IX)

Періодическая система элементовъ, по группамъ и рядамъ.

Ряды.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Водо-родъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	—			
2	Гелій. He 4,0	Литій. Li 7,03	Берил-ліій. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Угле-родъ. C 12,0	Азотъ. N 14,04	Кисе-лородъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0	—			
3	Неонъ. Ne 19,9	На-трій. Na 23,05	Маг-ній. Mg 24,3	Алю-миній. Al 27,0	Крем-ній. Si 28,4	Фос-форъ. P 31,0	Сѣра. S 32,06	Хлоръ. Cl 35,45	—			
4	Ар-гонъ. Ar 38	Ка-лій. K 39,1	Каль-цій. Ca 40,1	Скан-діій. Sc 44,1	Ти-танъ. Ti 48,1	Вана-дій. V 51,4	Хромъ. Cr 52,1	Мар-ганецъ. Mn 55,0	Же-лѣзо. Fe 55,9	Ко-бальтъ. Co 59	Ник-кель. Ni 59	(Cu)
5	—	Мѣдь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Гал-лій. Ga 70,0	Гер-маній. Ge 72,3	Мыш-ьякъ. As 75	Сел-ень. Se 79	Бромъ. Br 79,95	—			
6	Крип-тонъ. Kr 81,8	Ру-бидій. Rb 85,4	Строн-цій. Sr 87,6	Ит-тріій. Y 89,0	Цир-коній. Zr 90,6	Ню-бій. Nb 94,0	Молиб-денъ. Mo 96,0	—	Ру-тецій. Ru 101,7	Род-діій. Rh 103,0	Пал-ладій. Pd 106,5	(Ag)
7	—	Сере-бро. Ag 107,9	Кад-мій. Cd 112,4	Индій. In 114,0	Оло-во. Sn 119,0	Сурь-ма. Sb 120,0	Тел-луръ. Te 127	Іодъ. I 127	—			
8	Ксе-нонъ. Xe 128	Це-зіій. Cs 132,9	Ба-рій. Ba 137,4	Лан-танъ. La 139	Це-рій. Ce 140	—	—	—	—			
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
10	—	—	—	Иттер-бій. Yb 173	—	Тан-талъ. Ta 183	Вольф-рамъ. W 184	—	Ос-мій. Os 191	Ири-дій. Ir 193	Плат-ина. Pt 194,9	(Au)
11	—	Зо-лото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,0	Талій. Tl 204,1	Сви-нецъ. Pb 206,9	Вис-мутъ. Bi 208	—	—	—			
12	—	—	Радій. Rd 224	—	Торій. Th 232	—	Уранъ. U 239	—	—			

Высшіе солеобразные окислы:

R	R ² O	RO	R ² O ³	RO ²	R ² O ⁵	RO ³	R ² O ⁷	RO ⁴
---	------------------	----	-------------------------------	-----------------	-------------------------------	-----------------	-------------------------------	-----------------

Высшія газообразныя водородныя соединенія:

			RH ⁴	RH ³	RH ²	RH
--	--	--	-----------------	-----------------	-----------------	----

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	F
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
—	—	—	Th	—	U											
Четные ряды																
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	Cl
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
—	—	—	Th	—	U											
Нечетные ряды																

(«Основы химии», изд. 7, СПб., 1903, стр. 460)

8a

ТАБЛИЦЫ ЭЛЕМЕНТОВ

(июль

[VII]

ПЕРИОДЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ВЕСА ИХ

				Высшие солеобразн. окислы		Групп- пы	
Газообр. водо- родные соед.	Высшие солеобр. окислы	Групп- пы	Легчайшие типические элементы				
	O	0		He = 4,0	Ne = 19,9	0	Ar = 38
	R ² O	I	H = 1,008	Li = 7,03	Na = 23,05	I	K = 39,15
	RO	II		Be = 9,1	Mg = 24,36	II	Ca = 40,1
	R ² O ³	III		B = 11,0	Al = 27,1	III	Sc = 44,1
	RO ²	IV		C = 12,0	Si = 28,2	IV	Ti = 48,1
RH ⁴	R ² O ⁵	V		N = 14,01	P = 31,0	V	V = 51,2
RH ³	RO ³	VI		O = 16,00	S = 32,06	VI	Cr = 52,1
RH ²	R ² O ⁷	VII		F = 19,0	Cl = 35,45	VII	Mn = 55,0
RH							Fe = 55,9
O	O	O	He = 4,0	Ne = 19,9	Ar = 38 *	VIII	Co = 59
							Ni = 59 **
							Cu = 63,6
							Zn = 65,4
							Ga = 70,0
							Ge = 72,5
							As = 75,0
							Se = 79,2
							Br = 79,95
							Kr = 81,8

* Плотность аргона указывает на вес атома 39,9, но, судя по тому, что вес атома аргоновых элементов более, чем для галогенов, а менее, чем для щелочных металлов, должно думать, что атомный вес Ar больше, чем Cl, но менее, чем K, т. е. около 38. Элементы нулевой группы в этой таблице помещены не только перед началом периодов, но и после их конца, чтобы ясно показать, что они образуют связь такого же рода, какую составляют элементы VIII-й группы.

** Для Ni находится атомный вес 58,7, но так как этот металл, судя по свойствам, должен следовать за Co = 59, то у него должно ждать атомного веса не меньшего, а большего, чем для Co, а потому для Co и Ni при дальнейших исследованиях можно ждать некоторого (небольшого) изменения величины атомного веса.

*** Можно ждать открытия металла, сходного с Mn (экамарганец), с атомным весом около 99.

ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ

1905 г.)

АТОМОВ, СЧИТАЯ АТОМНЫЙ ВЕС КИСЛОРОДА $O = 16$

Элементы четных рядов

Kr = 81,8	Xe = 128	—	—
Rb = 85,5	Cs = 132,9	—	—
Sr = 87,6	Ba = 137,4	—	Rd = 225
Y = 89,0	La = 138,9	Yb = 173	—
Zr = 90,6	Ce = 140,2 *****	—	Th = 232,5
Nb = 94,0	—	Ta = 183	—
Mo = 96,0	—	W = 184	U = 238,5
? = 99 ***	—	—	—
Ru = 101,7	—	Os = 191	—
Rh = 103,0	—	Ir = 193	—
Pd = 106,5	—	Pt = 194,8	—
Ag = 107,9	—	Au = 197,2	—
Cd = 112,4	—	Hg = 200,0	—
In = 115,0	—	Tl = 204,1	—
Sn = 119,0	—	Pb = 206,9	—
Sb = 120,2	—	Bi = 208,5	—
Te = 127	—	—	—
J = 127 ****	—	—	—
Xe = 128	—	—	—

Элементы нечетных рядов

**** Судя по свойствам и по периодической системе, теллур должен иметь атомный вес меньший, чем иод, а опыт дает доныне обратное: для теллура от 126,4 (Штейнер) до 127,9 (Метцнер), в среднем 127,7, а для иода немного менее, а именно по Стасу 126,96, а по Ладенбургу 126,98. Оба числа близки к 127, а потому можно полагать, что либо атомный вес иода при дальнейшем исследовании окажется более 127 (это возможно, т. к. иод сушили CaCl_2 , а это может вводить хлор), или для теллура — получится число менее 127. G. P. Baxter в Америке и P. Köthner und Aeuer в Германии в 1904 г. дают в среднем $J = 126,97$.

***** Между $\text{Ce} = 140$ и $\text{Ta} = 183$ недостает целого большого периода, но ряд редких элементов (изучение их не полно), например $\text{Pr} = 141$, $\text{Nd} = 144$, $\text{Sm} = 150$, $\text{Eu} = 152$, $\text{Gd} = 157$, $\text{Tb} = 160$, $\text{Ho} = 165$, $\text{Er} = 166$, $\text{Tm} = 171$ и $\text{Yb} = 173$, представляет, по современным сведениям, вес атома, как раз восполняющий этот промежуток, а потому в указанном месте периодическая система элементов представляет своего рода разрыв, требующий новых изысканий.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. VII)

Періодическая система элементовъ по группамъ и рядамъ.

Рядъ.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Водо- родъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—				
2	Гелий. He 4,0	Литій. Li 7,03	Берил- лія. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Угле- родъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кисло- родъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0				
3	Неонъ. Ne 19,9	На- трій. Na 23,05	Маг- ній. Mg 24,36	Алю- миній. Al 27,1	Крем- ній. Si 28,2	Фос- форъ. P 31,0	Сѣра. S 32,06	Хлоръ. Cl 35,45				
4	Ар- гонъ. Ar 39	Ка- лій. K 39,15	Каль- цій. Ca 40,1	Скан- дія. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Вана- дій. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1	Мар- ганецъ. Mn 55,0	Же- лѣзо. Fe 55,9	Ко- бальтъ. Co 59	Ник- кель. Ni 59	(Cu)
5		Мѣдь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Гал- лій. Ga 70,0	Гер- маний. Ge 72,5	Мышъ- ьякъ. As 75	Сѣ- лень. Se 79,2	Бромъ. Br 79,95				
6	Кри- ptonъ. Kr 81,2	Ру- бидій. Rb 85,5	Строн- цій. Sr 87,6	Ит- трій. Y 89,0	Цир- коній. Zr 90,6	Ніо- бій. Nb 94,0	Молиб- денъ. Mo 96,0	—	Рутеній. Ru 101,7	Родій. Rh 103,0	Пал- ладій. Pd 106,5	(Ag)
7		Сере- бро. Ag 107,93	Кад- мій. Cd 112,4	Ни- кій. In 115,0	Оло- во. Sn 119,0	Суръ- ма. Sb 120,2	Тел- луръ. Te 127	Іодъ. I 127				
8	Ксе- нонъ. Xe 131,3	Цезі- ій. Cs 132,9	Ба- рій. Ba 137,4	Лан- танъ. La 138,9	Це- рій. Ce 140,2	—	—	—				
9		—	—	—	—	—	—	—				
10	—	—	—	Иттер- бій. Yb 173	—	Тан- талъ. Ta 183	Вольф- рамъ. W 184	—	Ос- мій. Os 191	Ири- дій. Ir 193	Плати- на. Pt 194,8	(Au)
11		Золото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,6	Талій. Tl 204,4	Свинецъ. Pb 207,2	Висмутъ. Bi 208,5	—	—				
12	—	—	Радо. Ra 226	—	Торий. Th 232	—	Уранъ. U 238,5	—				

Высшіе солеобразные окислы:

R R'O RO R'O² RO² R'O³ RO³ R'O⁴ RO⁴

Высшія газообразныя водородныя соединенія:

RH⁴ RH³ RH² RH

Д. Менделѣевъ.
1869—1905.

{типические элементы}																	
H																	
He Li Be B C N O F																	
Ne Na Mg Al Si P S Cl																	
I II III IV V VI VII VIII																	
0																	
Четные ряды																	
Ar K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br																	
Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te J																	
Xe Cs Ba La Ce — — — — — — — — — — — — — —																	
— — — Yb — Ta W — Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi — —																	
— — — Th — U																	
Нечетные ряды																	
{большие периоды}																	

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 255)



В

ФРАГМЕНТЫ {О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ} ИЗ ПЕРВОГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ». ПОСЛЕДНИЙ ВЫПУСК

(конец 1870 г.—начало 1871 г.)

1b

{ОБ АТОМНЫХ ВЕСАХ ТОРИЯ И ЦЕРИЯ}

Из 18 главы

Олово, титан, циркон и торий

[803]. . . Берцелиус уже давно отличил от циркония очень сходный с ним [ме[804]талл *торий* $\text{Th}=231$ *. Он встречается очень редко в виде силиката, торита $\text{ThSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот последний изоморфен с цирконом, имеет удельный вес 4,8. Таков же состав оранжита, но в нем находится подмесь свинца, и удельный вес от того повышется. Найден также торий в виде своей окиси, в некоторых пирохлорах, эшинитах и др. редких минералах, содержащих ниобиевые соли. Разлагая торит или оранжит крепкою серною кислотою при температуре ее испарения, делают кремнезем нерастворимым, а окись тория переходит в раствор при действии холодной воды на прокипяченный с водою (кипящая вода на растворяет) остаток. Пропуская сернистый водород, выделяют свинец и другие подмеси, а потом гид-

* Обыкновенно (как и в таблице 1-го тома) торию придают вдвое меньший атомный вес, но так как исследования Хидениуса и Делафонтена показали его сходство и изоморфизм во фтористой соли с титаном, цирконом и оловом, то окиси тория и должно придать состав окисей этих металлов. Основные свойства этой окиси согласны с ее положением в системе, как это видно по таблице, помещенной в начале этого тома. Th и U дают ясные основные окислы, потому что относятся к четным рядам и имеют большие веса атомов, см. статью мою в «Журнале Рус. Хим. Общества», 1871 года, № 2. ☉

рат окиси тория осаждают аммиаком. Если растворить этот гидрат опять в соляной кислоте, а именно в наименьшем ее количестве, а потом прибавить щавелевой кислоты, то осаждается щавелево-ториевая соль в виде белого осадка, нерастворимого в избытке щавелевой кислоты, чем и пользуются для отделения этого вещества от многих других. Однако, в этом отношении он сходен с некоторыми церитовыми металлами, к которым приближается и во многих других отношениях. Гидрат окиси тория студенист; при накаливании оставляет неплавкую окись ThO_2 , способную, при сплавлении с бу-рою, давать квадратные кристаллы такой же формы, как и окись олова или титановый ангидрид; удельный вес 9,7. Но основные свойства в окиси тория гораздо более развиты, чем в предыдущих окислах, и даже углекислоты, при сплавлении с содой, она не выделяет, т. е. она есть основание гораздо более энергическое, чем ZrO_2 , что подобно тому отношению, которое замечается между окисью сурьмы и мышьяковым ангидридом; при высшем пае в том же ряду, основные свойства увеличиваются в естественных группах элементов, например К, Rb, Cs, или Са, Sr, Ва, а также в Ti, Zr, Th — все эти относятся к четным рядам таблицы, помещенной в начале тома.

Плавиковая и щавелевая кислоты выделяют окись тория в виде соответствующих солей вполне из растворов, так же как и серно-калиевая соль, и в этом отношении окись тория представ[805]ляет преимущественное сходство с церитовыми металлами. Хлористый торий ThCl_4 представляет ясно кристаллический возгон, образующийся при накаливании смеси окиси тория с углем, в струе сухого хлора, который притягивает из воздуха влагу и вот эти-то признаки указывают до некоторой степени на его сходство, с одной стороны, с соединениями магния, а с другой стороны, с соединениями олова, циркона, и т. п. Фтористый торий осаждается в виде кристаллов, содержащих $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а кристаллическая соль $\text{K}_2\text{ThF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образующаяся при нагревании водной окиси тория с K_2HF_6 представляет тяжелый порошок, так же мало растворимый в воде. Хлористый торий, при накаливании с калием, дает металлический порошок тория, представляющего удельный вес 7,8, загорающегося на воздухе и мало растворимого в слабых кислотах.

Вопрос о пае тория тесно связан с вопросом о пае церия и сходных с ним элементов цериевой группы, потому что торий очень сходен с церитовыми металлами и даже во многих случаях их сопровождает. То соотношение между свойствами элементов и их атомным весом, о котором столь много раз было говорено

в этом сочинении и которое выражено вполне в таблице, приложенной в начале этого тома *, это соотношение заставляет изменить атомный вес церия. По атомному весу, принятому ныне $\text{Ce}=92$, низшая степень окисления церия уподобляется магнезии CeO , а высшая имеет состав Ce^3O^4 — обе дают соли. При этом $\text{Ce}=92$ должен занять место около циркония, $\text{Zr}=90$, а именно вероятнее всего между ними и $\text{Rb}=85$, $\text{Sr}=87$, но такое место для церия не пригодно, потому что рубидий дает постоянную окись Rb^2O , стронций SrO или Sr^2O^2 , а цирконий ZrO^2 или Zr^2O^4 , а потому промежуточный элемент с атомным весом 89 должен давать прочную окись R^2O^3 , а церий имеет больший атомный вес и окись Ce^2O^3 для него не получается. Поместить Ce между Zr и Nb и подавно нет повода. Сделанное мною в последнее время определение теплостойкости металлического церия ($=0,05$) показало, что употребляемые нами формулы цериевых соединений неверны, что пай Ce должно изменить. Ныне неизвестны ни случаи изоморфизма, ни плотность паров какого бы то ни было из соединений церия, т. е. к нему не было приложено ни одного из способов, дающих возможность установить настоящий атомный состав соединений.

Потому не мудрено, что состав цериевых соединений установлен не точно. Определение теплостойкости, сделанное мною, заставляет считать, что пай церия $\text{Ce}=138$ и что низшая окись церия имеет состав глинозема R^2O^3 , то есть Ce^2O^3 . Если церию придать пай 138, а его низшей (обыкновенной) окиси состав R^2O^3 , то высшая, могущая еще давать солеобразные соединения, окись церия выразится формулою CeO^2 , такую же как и ThO^2 , и тогда церий [806] встанет и по величине своего атомного веса в группу элементов, дающих высшие окислы состава RO^2 (в четных рядах) $\text{Ti}=50$, $\text{Zr}=90$, $\text{Ce}=138$, $\text{Th}=231$, совершенно подобную группе $\text{Mg}=24$, $\text{Zn}=65$, $\text{Cd}=112$, $\text{Hg}=200$ или еще лучше уподобляемую хотя менее полным группам $\text{Ca}=40$, $\text{Sr}=87$, $\text{Ba}=137$ или $\text{Cr}=52$, $\text{Mo}=96$ ($\text{W}=184$), $\text{U}=240$. В каждой группе, высшая степень окисления всех элементов, способная давать соли, имеет один состав. Так в группе Ti все элементы дают окись RO^2 , что и выражено в упомянутой таблице. Церий $\text{Ce}=138$ поместится тогда по отношению к C , Si , Ti , на такое место, на котором барий стоит по отношению к Be , Mg , Ca . Действительно, пай бериллия менее пая углерода, пай магния менее пая кремния, пай Ca менее чем Ti и пай бария тогда окажется немного менее пая церия. Барий хотя дает окись такого же состава, как и бериллий, магний, и кальций, но он образует гораздо более энергическое основание, чем BeO и т. п. Таков же точно и церий; он дает основание несравненно более энергическое, чем CO^2 , SiO^2 , TiO^2 . Для высшей степени (стр. 192, 193, она названа бурю окисью) окисления церия при этом получается формула CeO^2 гораздо более простая, чем прежде употреблявшаяся, и это очень согласно с теми ясными основными свойствами, какие ей принадлежат. Для нее получены, например, двойные, хорошо кристаллизую-

* Эта таблица и предлагаемое здесь изменение в атомном весе церия изложены мною в статье, помещенной в Бюллетенях Академии Наук за 1870 год. ©

щиеся соли, например $(\text{KNO}_3)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 2\text{H}_2\text{O}$, показывающие, что эта окись, как и сходная с нею по составу ZrO_2 или ThO_2 суть основания, могущие давать соли состава RX^4 .

Итак, руководствуясь теми соображениями об отношении паев, какие замечены нами для огромного ряда знакомых уже нам соединений, можно было думать, что цериевые соединения имеют другой состав, чем им придают обыкновенно. Это предположение подкрепилось для церия определением его теплоемкости и вероятно пай спутников его (La , Di , Yt , Er см. выноску стр. 192)[⊙] также должно будет изменить, а тогда и эти последние найдут свое место в системе элементов, как это и означено в таблице, приложенной в начале этого тома. При этом для окисей иттрия, дидимия и эрбия приняты формулы такие же, как и для глинозема, а для окиси лантана так же, как для кремнезема. Так при формуле Er_2O_3 пай эрбия=56, при формуле ErO он=112, при допущении же глиноземной формулы Er_2O_3 пай эрбия=169, что и позволяет поместить тогда этот металл в 8-й ряд III-й группы.

На основании совершенно тех же соображений, какие выше сделаны для церия, можно было заключить, что *индию* приписывается не надлежащий атомный вес $\text{In}=75$. В самом деле, придавая окиси индия формулу InO (его соединения описаны на стр. 188 и следующих), и считая $\text{In}=75$, индий не помещается в ряду других элементов, образующих окислы состава RO , т. е. не входит в группу бериллия, магния, кальция и т. п. Эта группа совершенно полна; в ней, если могут быть аналоги, то в ряду элементов только с весьма высокими паями. По величине атома индий должно бы поместить между $\text{Zn}=65$ и $\text{As}=75$ или между $\text{As}=75$ и $\text{Se}=78$, но все элементы этого рода дают соляные окислы с высшим содержанием кислорода: R_2O_3 , RO_2 . . . , а для индия кроме окиси RO , другой дающей соли неизвестно. Притом окись индия представляет и некоторые характерные признаки, не замеченные у окисей вида RO . Так, например, водная окись индия осаждается из раствора индиевых солей углебаритовою солью, что свойственно только окислам состава R_2O_3 , а не окислам вида RO . Это наводит уже на мысль о том, что окиси индия должно придать состав глинозема. Притом водная окись алюминия, во множестве своих реакций, представляет сходство с водною окисью магния и цинка, с которыми обыкновенно и сравнивается окись индия. Отличия незначительны; так, например, водная окись алюминия растворяется в едком кали, а водная окись магния не растворяется, но водная окись цинка растворима и в едком кали и в едком аммиаке, тогда как водная окись алюминия в NH_3 не растворяется. Так точно и водная окись индия растворяется в едком кали, но не растворяется в едком аммиаке. Переменивши формулу ее окиси на такую, которая свойственна глинозему, получаем пай индия 113, потому что In_2O_3 должно переменить в In_2O_3 , следовательно, 3 прежних пая индия должно приравнять 2-м новым. При формуле окиси In_2O_3 , аналогия с глиноземом выставляется с положительностью. Тогда и положение индия, в системе

элементов, станет совершенно определенным и соответственным его свойствам; он входит в ту же группу, в которой находится и алюминий. Действительно, индий тогда относится к олову совершенно точно так же, как алюминий к кремнию, или как талий относится к свинцу. Действительно $Al=27,3$ больше пая магния $Mg=24$, а меньше пая кремния $Si=28$. Точно так и новый пай индия $In=113$ окажется больше пая кадмия $Cd=112$ и меньше пая олова $Sn=118$. Объем атома индия окажется как раз в промежутке между объемом олова и кадмия, что видно и по удельным весам. Именно, удельный вес олова $=7,2$, индия $=7,3$, а кадмия $=8,6$. Таким образом, придавая окиси индия формулу глинозема, мы все его свойства выставим с положительностью и найдем ему надлежащее место в ряду других элементов. Но утвердить пай, по нынешним сведениям, возможно только при посредстве знания теплоемкости, плотности паров и изоморфизма, а потому необходимо было подтвердить предшествующие соображения одним из этих способов. Это и сделано было мною для убеждения в справедливости приводимых выше воззрений, и мои опыты, а также и сделанные Бунзеном («Annalen» Поггендорфа 1870 года, сентябрь) определения теплоемкости индия показали, что теплоемкость этого металла $=0,057$. При умножении на 113 получается произведение такое же, как и для других элементов. Этим подтвердилась справедливость того начала, выражающего зависимость свойств от атомного веса элементов, которое положено в основание всего этого сочинения.

Поэтому к прежним способам убеждения в справедливости [808] атомных формул соединений, ныне должно прибавить еще новый способ. именно, основанный на соотношении между величиною атомных весов и естественным сходством элементов, что и выражается в таблице, приложенной в начале этого 2-го тома.

Итак, подобно тому, как в группе щелочных металлов или, если угодно, металлов, образующих соляные окислы состава R^2O , мы видели кроме лития, натрия, меди и серебра еще более энергические, основные металлы K , Rb , Cs точно так, в группе щелочно-земельных металлов, образующих соляные окислы состава RO мы видим, кроме бериллия, магния, цинка и кадмия еще более энергические основные металлы кальций, стронций, барий; совершенно точно так, в группе элементов, образующих соляные окислы состава RO^2 , мы видим, кроме C , Si , Sn , еще и элементы, дающие более основные (менее кислотные) окислы Ti , Zr , Ce , Th , точно также в группе элементов, дающих окислы состава R^2O^5 , видим кроме N , P , As , Sb еще V , Nb , Ta , а в группе (табл.) VI элементов, дающих высшие окислы вида RO^3 , кроме S , Se , Te , встречаем еще элементы, дающие более слабые (более основные) кислоты Cr , Mo , W и U (считая его пай за 240, как выражено на стр. 383 и как принято в таблице).[⊙] Заметим, что сходство и взаимное нахождение в природе как раз соответствует, в этом случае, той естественной группировке, которая выражена этим сопоставлением и ясно обозначена таблицею, приложеною в начале этого тома.

(«Основы химии», изд. 1, СПб., ч. 2, 1871, стр. 803—807)

2b

{О МЕСТЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ
И О СУЩНОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}*Из 19 главы*

ПЛАТИНА И ЕЕ СПУТНИКИ

ПАЛЛАДИЙ, РОДИЙ, РУТЕНИЙ, ИРИДИЙ И ОСМИЙ

[809] В предшествовавших главах мы познакомились с семью формами соединений RX^n , где n менялось от 1 до 7 и с семью группами элементов, представителями которых и могут служить из элементов с малым атомным весом (типические элементы): Li, Be, B, C, N, O, F, как это и видно в таблице, приложенной в начале этого тома. Притом в каждой группе элементов, не считая вышеупомянутые типические элементы, встречаются элементы двух родов. Так между элементами II группы, кроме бериллия, мы видели Ca, Sr, Ba — элементы резко основные (окись их RO энергическое основание) и другие Mg, Zn, Cd, окислы которых образуют менее энергические основания. То же повторялось и во всех группах. Это согласно и с тем изменением в атомном весе, какое замечается при переходе от одного к другому из элементов одной группы, как это зна[810]комо нам из примеров и что выражено упомянутою таблицею. Таким образом два ряда элементов образуют период: например соответственно типическому ряду Li, Be, B, C, N, O, F, встречаем следующие два ряда: Rb, Sr, — Zr, Nb, Mo, — как ряд более основных элементов и следующий за ним ряд Ag, Cd, Zn, Sn, Sb, Te, J элементов более кислотного характера, что видно при сравнении соответствующих по форме окисления соединений Rb и Ag, Sr и Cd, Zr и Sn, Nb и Sb, Mo и Te. При одинаковых формах окисления члены второго ряда дают менее энергические основания или более энергические кислоты, по сравнению с членами первого ряда. Таким образом хотя в Ag, Cd и пр. повторяются многие (особенно количественные) свойства Rb, Sr. . . , так что от Rb до Ag замечается

малый период элементов, но оба ряда, от Rb до J включительно, образуют один *большой период*. В малом периоде 7 членов, как в типическом ряде. Этот период исчерпывает количественные различия, особенно по отношению к формам окисления, а в большом периоде повторяются не только формы окисления, но и формы соединения с водородом, равно как и другие так сказать качественные сходства. Этот большой период представляет в крайних своих членах наибольшее химическое различие, какое замечается, например, между такими металлами, как K, Rb, Cs, и такими металлоидами, как Cl, Br, J. В середине каждого такого большого периода сходятся такие элементы, как Cr, Mn. . . Cu, Zn или Nb, Mo. . . Ag, Cd, и вот в этом-то центральном, если можно так выразиться, положении помещаются в системе элементы железного ряда: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, и совершенно такое же положение в других периодах элементов с большим весом атома занимают два ряда платиновых металлов, как это следует по величине их атомного веса (см. таблицу, группа VIII, составляющая ее переход к I группе — от того-то она и не повторяется в каждом ряде, а через ряд, в четных рядах она есть, а в нечетных рядах ее нет.). Сопоставив в этом отношении элементы, увидим ясно то, что желательно было здесь выразить. В прилагаемом сопоставлении нет величин атомного веса (для удобства печати), но элементы расположены по порядку изменения этих величин.©

K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br
Rb	Sr	Yt?	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	Di?	Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Er?	La?	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
—	—	—	Th	—	U	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[811] Мы не привели в этой таблице только H и другие 14 наиболее легких типических элементов:

Это сопоставление ясно показывает место, занимаемое платиною и ее спутниками, о чем мы тотчас скажем еще подробнее, а также и место тех тяжелых металлов Au, Hg, Tl, Pt, Bi, к описанию которых перейдем, познакомившись с платиновыми металлами. Заметим

при этом, что естественность перехода от Ti, V к Cu, Zn при посредстве элементов железной группы оправдывается всеми знакомыми нам особенностями входящих сюда тел и точно также переход от Zr, Nb, Mo к Ag, Cd, In при посредстве Ru, Rh, Pd вполне согласен с истиною, точно также и помещение Os, Ir, Pt, между Ta, W, с одной стороны, и Au, Hg, с другой. Во всех этих трех случаях элементы меньшего атомного веса (Cr, Mo, W) способны в своих высших степенях окисления давать кислотные окислы, обладающие свойствами ясных, но мало энергических кислот (в низших окислах они дают основания), а элементы большего атомного веса (Zn, Cd, Hg) даже и в высших своих степенях окисления дают ясные основания, но с мало развитыми основными свойствами. Таковы же, как мы знаем уже, и свойства элементов группы железа, а в платиновых элементах эти промежуточные свойства *слабых кислот и слабых оснований* развиты с положительною ясностью. Окислы PtO^2 , IrO^2 , OsO^4 нельзя почти назвать ни основаниями, ни кислотами, они способны к соединениям обоих родов и притом те и другие слабы.

К числу *платиновых металлов* относятся *шесть* упомянутых в заглавии. Атомный вес платины, иридия и осмия близок к 197—200, а палладия, родия и рутения к 104—106.

Таким образом, здесь собственно говоря есть два разряда металлов, притом совершенно параллельных между собою; три члена в первом разряде и три члена во втором, а именно платина Pt представляет сходство с палладием Pd, иридий Ir с родием Rh, осмий Os с рутением Ru, все они вместе образуют одну группу так называемых платиновых металлов. *Эта группа* характеризуется, подобно группе железной (стр. 305 и 306), *множеством общих признаков*, как в физическом, так и в химическом отношениях и притом между платиновыми металлами и металлами *железными* существует также не мало общих признаков, в особенности если сравнить иридий и родий с кобальтом, а платину с палладием и никкелем. В осмии и рутении сходство с железом (как вы[812]ставлено в таблице) развито в гораздо меньшей мере, чем с марганцом, так что может быть рутений и осмий суть аналоги марганца, а не железа. Такое сходство платино-

вых и железных металлов выражено в общей таблице элементов тем, что эти металлы отнесены к одной VIII группе. В трех рядах (железо, рутений и осмий), находящихся в этой группе, поставлены, кроме собственно железных и платиновых металлов, еще медь, серебро и золото, так как они по величине паев и по множеству физических и химических признаков, составляют явственный переход от других металлов этой группы к металлам таким, как цинк, кадмий и ртуть. Сходство же как железных металлов, так и платиновых в физическом отношении выражается и обуславливается прежде всего тем, что атомные количества элементов этой группы обладают *близкими* и притом *весьма малыми атомными объемами*. Мы видели (стр. 305), что железные металлы имеют объем атомов близкий к 7, у металлов, аналогичных палладию, объем близок к 9, у аналогов платины к 9,4. Притом в ряду Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn крайние имеют большие объемы, а именно Ti=9, Zn=9, т. е. мы видим, что истинным железным металлам принадлежит наименьший объем атома. Точно также в ряду палладия, идя от Zr=22, Mo=11, мы имеем наименьший объем атомов для платиновых металлов, так как он равен 9; следующее за ними Ag имеет уже объем 10, Cd=13. Совершенно точно также в ряду платины наименьший объем принадлежит металлам платиновой группы. Действительно W=10, у платиновых металлов равен 9,4, Au=10, Hg=15. Эта относительная незначительность атомного объема отвечает значительной тугоплавкости и вязкости, свойственных всем железным и платиновым металлам, и малой их химической энергичности, что особенно резко выступает в тяжелых платиновых металлах *.[⊙]

* Притом здесь ясны два обстоятельства, часто упускаемые из вида. Во-первых, то, что не от одного объема (расстояния) атомов зависит способность окисляться, восстанавливать и пр., потому что Fe имеет меньший объем, чем Pd, а этот меньше, чем Pt, а относительно способности окисления их порядок обратный, а судя по другим примерам нередко судят абсолютно и приписывают одной малости объемов или близости расстояний малую энергичность (см. стр. 200) таких элементов как Ag, Hg, Pt, Au и др. Очевидно, что химическая энергия есть функция не только атомных расстояний, но и весов и притом довольно сложная, природу которой можно будет знать только тогда, когда найдутся средства

[832]. . . Нам остается познакомиться с двумя остальными спутниками платины — рутением и осмием, важнейшее свойство и существенное отличие которых состоит в том, что они даже при накаливании на воздухе окисляются, и в том, что они способны давать *летучие* и *пахучие* (как J или N²O³) окислы вида RuO⁴ и OsO⁴. Оба суть тела твердые, перегоняются весьма легко, около 100°, первый желтого цвета, второй бесцветен.

Их называют *рутеновым* и *осмовым ангидридами*, ☉ хотя ни водной их раствор (растворяются в воде оба медленно) не обладает кислую реакциею, хотя они не вытесняют даже CO² из K²CO³, хотя кристаллических солей с основаниями они не дают, хотя щелочные их растворы при кипячении отчасти выделяют ангидриды (это избыток воды разлагает соль). Эти признаки, свойственные им, заставляют многих отрицать в них кислотный характер, но с этим согласиться нельзя, потому что энергического характера нельзя и ожидать в соединениях платиновых металлов, а слабый кислотный характер ангидрида может, конечно, быть и менее развит, чем в CO² — ведь ее свойствами не исчерпываются еще все достоинства кислотного ангидрида. Та[833]ков и Cl²O. Чтобы доказать существование ангидридного характера, например в осмовом ангидриде, достаточно знать, что он очень летуч, при нагревании из воды улетучивается, а из щелочного раствора очень мало; водные растворы и сам OsO⁴ имеют характерный удушливый запах, напоминающий иод, пары разъедают глаза и дыхательные органы, а щелочные растворы запаха не имеют, паров не выделяют. Очевидно, что соединение происходит, но мало энергическое. Уже эти одни свойства заставляют обратить внимание на осмовый и рутеновый ангидриды, а если к тому прибавить, 1) что встречающаяся в них форма RO⁴ есть единственная, мерять величину химической энергии. С другой стороны, сравнивая на основании таблицы, приложенной на прошлой странице, объемы всех соответствующих элементов, мы видим, что для них постоянно с [813] возрастанием пая увеличивается объем хотя и мало. При переходе от калия к рубидию или от кальция к стронцию и барию возрастание значительно, но уже при переходе от хрома к молибдену и вольфраму оно мало, а при переходе от селена к теллуру или от брома к иоду ничтожно.

столь высокая форма окисления, что эта форма окисления летуча и соответствует столь же (если еще не более) трудно плавким элементам, как и Pt, Ir, 2) что она соответствует и частичному, судя по плотности паров, весу этих тел, 3) что при своей летучести она весьма легко раскисляется в нелетучие, низшие формы окисления, 4) и что в этой форме удобнее и легче всего отличаются и выделяются рутений, $\odot$ а особенно и постоянно, осмий, если все это прибавить к характеристике OsO^4 и RuO^4 , то понятен тот великий интерес, который эти окислы должны возбуждать в химиках и только редкость и дороговизна (но не ядовитость паров, от которой при устройстве тяг всегда можно предохраниться) этих веществ, оправдывают недостаточность и неполноту их изучения. Теннант и Вокелен открыли эту форму, Берцелиус, Велер, Фрицше и Струве, Девилль, а особенно Клаус содействовали ее изучению, но все-таки многие вопросы, относящиеся к ней, еще далеко не решены. Важнейшие из добытых данных, однако, совершенно достоверны.

Относительно этой формы окисления RO^4 прежде всего должно заметить, что она высшая из известных форм. Сопоставляя элементы в группы, как это сделано в таблице, приложенной в начале этого тома, мы видим, что по порядку распределения элементов следует, чтобы в элементах VIII группы выразилась высшая форма окисления и притом именно состава RO^4 . Ни в Ir, ни в Pt ее нет, а дойдя в Os до наивысшей формы окисления, в элементах опять убывает способность давать высшие формы. Для Ir даже форма RO^3 непрочна (она, впрочем, почти не исследована), для Pt форма RO^2 есть высшая, в Au, следующем за платиною, существует форма AuO , но в то же время есть и формы R^2O и R^2O^3 . С этих пор опять начинает правильно возрастать эта способность. Одно несомненно здесь: *правильное и постепенное изменение в величине атомного веса влечет за собою (см. табл.) правильное и постепенное изменение как в качественной, так и в количественной способности элементов к соединениям и притом [834] здесь есть периодическая повторяемость и качественных и количественных признаков, согласная с постепенным возрастанием атомного веса. Это есть вывод всех сличений, сделанных в этом отношении ** и это открывает, по нашему мнению, новую точку зрения на элементы, хотя при всей видимой простоте дела, ныне еще и нет возможности утвердить какую-либо гипотезу, достаточно объяс-

* См. статьи мои в «Журнале Русского Химического Общества», 1869, 1870 и 1871 гг. $\odot$

няющую этот закон периодичности. Не вдаваясь в эту область, я только выставлю здесь законность, управляющую всею совокупностью сведений об элементах и ставящую их сравнительное изучение на почву точного обобщения, потому что исходным пунктом в этом случае служит несомненно наблюдаемая и подлежащая точному изучению величина, называемая атомным весом. Легко предположить, но ныне пока нет еще возможности доказать и может быть это вовсе даже неверно, и во всяком случае подлежит еще большому сомнению (стр. 251), что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей (ультиматов) [⊙], что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами, как частицы неделимы в обычных условиях физическими силами, однако, несмотря на шаткость и произвольность такого предположения *, к нему невольно склоняется ум при знакомстве с химиею. Оттого такое учение повторяется в разных формах уже давно и выставленная мною периодическая зависимость между свойствами и весом, повидимому, подтверждает такое предчувствие, если можно так выразиться, столь свойственное химикам. При этом объясняется и тот факт, что в большей части случаев энергия уменьшается с возрастанием атомного веса, как будто получается из ультиматных частей очень сложная группа, несклонная уже к подвижности, что можно уподобить различию в реакциях (конечно до начала распада) таких полимерных форм, как $C^{16}H^{32}$ по сравнению с C^2H^4 и т. п. Обе последние формы одного состава, обе соединяются с Cl^2 , но в первом теле энергия мала. Так и в тяжелоатомных платиновых металлах она мала **[⊙]. Самым же таинственным пока явлением для нас представляется периодичность, о которой говорено выше и пока причина ее не будет удовлетворительно, хотя и гипотетически объяснена, все-таки вопрос не уяснится. Мне кажется, что объяснение возможно только в смысле динамического представления, могущего и долженствующего прежде всего разъяснить самое понятие о весе. Только при яс[835]ном представлении об весе есть возможность на основании атомных весов построить гипотезу о природе элементов, но этот совершенно еще не тронутый предмет не должен еще увлекать нас в такой точной науке как химия, потому что еще не настало (хотя, по моему мнению, и не далеко) то время, когда представление о причине веса и

* Ведущего свое начало из сравнения мировых форм. Сравнивается частица с солнечною системою, радикал или цельная присоединяющаяся частица с планетою и ее спутниками, солнце с многоатомным элементом, связующим всю совокупность тел, атом с отдельным небесным светилом, спутником, планетою, солнцем. Но состав этих светил, судя по всему, что знаем, одинаков. Форма материи здесь одна и та же, т. е. эти неделимые делимы еще множеством путей. Таковы же и атомы.

** Но в ряде щелочных металлов и др. она с возрастанием атома увеличивается, а потому такие обобщения и нельзя считать в действительности строгими.

притяжении станет нам настолько же понятно, как и представление о причине света. ☉

Возвращаясь к форме RO^4 , обратим внимание на то, что RH^4 есть высшая из известных форм соединений водорода, что высшие формы кислотных гидратов содержат: SiH^4O^4 , PH^3O^4 , SH^2O^4 , $ClHO^4$, все по четыре пая кислорода, а потому в этом числе есть, повидимому, предел для простейших форм соединений водорода и кислорода. На несколько атомов элемента или элементов может заключаться и более чем O^4 , H^4 , но на один атом в частице никогда не содержится. Таким образом простейшие виды соединений водорода и кислорода исчерпываются сопоставлением: RH^4 , RH^3 , RH^2 , RH , RO , RO^2 , RO^3 , RO^4 . Крайние примеры RH^4 и RO^4 , заметим, встречаются только для тел, таких, как C, Si, Os, Ru, дающих и с хлором соединения RCl^4 . Такое численное сличение не согласно с обыною формою сличения, потому что существует эквивалентность между H^2-Cl^2-O , а не между $H-Cl-O$, но оно достойно примечания по своей простоте. Сличение или сопоставление RH^4 с RO^4 требуется не только тем, что в этих крайних формах существуют тела наименее прочные (сравним SiH^4 , PH^3 , SH^2 , ClH или RuO^4 , MoO^3 , ZrO^2 , SrO), легко отдающие часть или даже весь свой O или H, соединенный с ними, но еще и тем, что из всех элементов те, которые дают формы RH^4 и RO^4 суть наиболее физически-сходные, наименее деятельны в свободном виде, имеющие весьма малый атомный объем ($C=4-5$, $Si=11$, $Rh=9$, $Os=9,5$), а еще и потому, что эквивалентность O и H^2 отвечает одной H^2O , а соответствие H и O другой H^2O^2 форме соединений водорода с кислородом. ☉

(«Основы химии», изд. 1, ч. 2, СПб., 1871, стр. 809—812, 832—835)

3b

{ ФОРМУЛИРОВКА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА В СВЯЗИ С ОБЩИМ УЧЕНИЕМ О ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ }

Из заключения

{ Направление химии }

[940] ☉ . . . Часть химии, составляющая предмет этого сочинения *, есть только фундамент здания, учение об элементах и

* Ее чаще всего называют неорганическою химиею, но это противоположение с органическою химиею неестественно и предполагается как будто изучение минерального, неорганического мира, а потому и неверно.

их первых важнейших, основных свойствах. В химическом анализе эти свойства применяются к отделению тел, в органической химии получается знакомство с наиболее выработанными, наиболее подвижными и удобней всего изучаемыми углеродистыми соединениями, а в теоретической химии обобщаются как сведения о составе (стехиометрия) и реакциях (химическая статика и динамика) тел, так и соотношения между их свойствами и составом (физическая химия). Каждый из этих отделов обширен, каждый вводит в новые области и расширяет кругозор, дает новые средства для решения рождающихся теоретических вопросов и, без знакомства с этими частями химии, нельзя и составить такого самостоятельного химического мирозерцания, которое было бы удовлетворительно для современного состояния химических знаний.

При всем разнообразии возможных ныне гипотетических представлений в химии, всякие обобщения сводятся в наше время на два приема: свойства тел (простых и сложных) изучаются в зависимости от элементов *, содержание которых в них признается, а за тем (индуктивным путем) изучаются, определяются или отыскиваются коренные свойства самых элементов и на основании их угадываются (путем дедукции) свойства простых и сложных тел, в которые входят элементы. Вся сущность теоретического учения в химии и лежит в отвлеченном понятии об элементах. Найти их коренные свойства (способность давать те или другие формы соединения, соединяться с теми или другими элементами, образовывать кислотные или основные соединения и т. п.), определить причину их различия и сходства, а потом на основании этого предугадать свойства образуемых ими тел, вот путь, по которому наша наука твердо пошла со времен Лавуазье и еще не мало остается сделать здесь и еще много поводов к разноречию в ми[941]розерцании, построенном на основании этого представления. Главный интерес химии — в изучении основных качеств элементов, а так как их природа нам еще вовсе не из-

* Нередко смешивают, а должно резко отличать, понятия простое тело — элемент или вес частицы — вес атома и т. п.

вестна и так как для них мы поныне твердо знаем только два * измеряемые свойства: способность давать известные *формы соединения* ** и то их свойство, которое называется *весом атома*, то остается только один путь к основательному с ними ознакомлению — это путь сравнительного изучения элементов на основании этих двух свойств. Мы видели много раз, и это выражено в таблице, приложенной в начале этого тома, что способность давать те или другие формы соединения находится в согласии с атомным весом элементов, что она определяет и качество образуемых соединений, а потому вся сущность, вся природа элементов выражаются в их весе, то есть в массе вещества, вступающего во взаимно-действие. Это можно формулировать следующим образом: *физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, стоят в периодической зависимости (образуют периодическую функцию, как говорят в математике) от их атомного веса*. Изучение и сравнение атомных весов — должно лечь в основании всех дальнейших построений о свойствах элементов, как я это и старался воспроизвести во всем этом сочинении и, я думаю, что все сближения и сравнения элементов будут ныне очень шатки, если они не основаны на соотношениях, замечаемых между атомными весами элементов. Это легко уясняется тем общим соображением, согласным с духом физико-механических учений, что от веса атомов должны зависеть прежде всего все их свойства. Но за тем рождаются невольно вопросы о том, что же такое выражает самый вес атомов, какая ближайшая причина зависимости свойств от веса, почему малое изменение в весе атомов производит известное периоди-

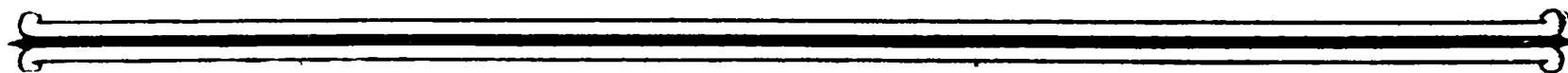
* Прочие, например способность давать кислоты и основания не представляют редкости, измеряемости изменяются последовательно, другие свойства, например физические еще мало изучены

** Это называют также атомностию элементов, но так как с этим понятием соединяется ряд иных представлений (постоянство форм, разделение соединений на атомные и частичные, связь элементов определенным числом сродств и т. п.), которые мы считаем неудовлетворительными, то мы и {не} употребляем, для избежания двусмыслия, слова «атомность».

ческое изменение в свойствах, и целый ряд тому подобных вопросов, которых решение даже гипотетическое, по моему мнению, не под силу еще современной науке. В будущем, когда настанет черед решения и этих вопросов, можно ожи[942]дать и теоретического определения самих простых тел; подобно тому, как мы теоретически определяем уже сложные тела, но поныне кругозор химиков ограничивается понятием об элементах, как о последних гранях научного анализа и химии, в современном ее состоянии можно поэтому называть учением об элементах, если механику называют учением о силах, а физику учением о методах исследования природы. Если читатели этого сочинения, кроме ознакомления с законами и фактами, характеризующими элементы, успели уже получить интерес к дальнейшему изучению их свойств и природы, то цель моя уже отчасти достигнута, а если мирозерцание, руководившее моим изложением, раскроет им некоторые новые отношения, ускользающие от внимания при других способах воззрения, и если это подаст повод к дальнейшей разработке сведений об элементах, то я буду считать цель этого сочинения совершенно достигнутою, хотя бы мне и пришлось при этом отказаться от некоторых мнений. Дальнейшему развитию, проверке и обработке некоторых выводов и гипотез, изложенных мною в этом сочинении *, я предполагаю посвятить свою и будущую деятельность, но гораздо более, чем на нее, надеюсь на беспристрастную оценку этих гипотез критикою и исследованиями других научных деятелей, которых желал бы особенно видеть в числе молодых русских читателей этого сочинения, для ознакомления которых с основными истинами и задачами в учении об элементах оно преимущественно и назначается. ☉

* Особенно же полезным считаю разработку вопросов о периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса, о непрерывности связи между так называемыми атомными, молекулярными и неопределенными соединениями и о зависимости некоторых физических свойств от состава и о полимеризации. ☉

(«Основы химии», изд. 1, ч. 2, СПб., 1871, стр. 940—942)



С

{ВЫСТУПЛЕНИЯ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В ИНОСТРАННОЙ
ПЕЧАТИ ПО ПОВОДУ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ
ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}
(1871—1880 гг.)

1с

К ВОПРОСУ О СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

(Поступило 12 апреля {1871 г.})

[348] Так как замечания гг. *Герстля*, *Бломстранда*, *Лотара Мейера* и *Баумгауера* относительно предложенной мною системы элементов сделаны на основе неполных рефератов * моих обстоятельных статей, опубликованных на русском языке **, то я позволю себе добавить несколько пояснений.

* Ztschr. f. Ch., 1869, стр. 405. Эти Berichte, корреспонденции В. Рихтера, II, стр. 553 и III, стр. 990 ☉.

** О системе элементов, предложенной мною, идет речь в следующих статьях, опубликованных мною на русском языке, которые расположены здесь по времени их появления: в марте 1869 г. я сделал сообщение Русс. Хим. Обществу о главных принципах, вытекающих из периодической зависимости свойств элементов от их атомных весов и приводящих к моей системе элементов («Журнал Русс. Хим. Общ.», 1869, стр. 60); в августе 1869 г. я сообщил Съезду естествоиспытателей в Москве замечания о применении этой системы при сравнении объемов простых тел (2 Съезд русс. естеств., ч. химия, стр. 10 и 62); в октябре ☉1869 г. я сделал доклад в Русс. Хим. Обществе о применении этой системы при сравнении форм солеобразующих окислов («Журнал Русс. Хим. Общ.», 1870, стр. 14). В конце 1870 года — об изменении атомных весов некоторых элементов и о свойствах некоторых элементов, которые предстояло открыть на основе той же системы, которую я тогда же назвал «Естественной системой элементов» («Журнал Русс. Хим. Общ.», 1871, стр. 25). Наконец, те же принципы легли в основание ныне законченного мною труда «Основы химии», первый выпуск которого появился в 1868 г. ☉

Г-н *Герстль* * указал на то, что мои идеи о естественной системе элементов уже были высказаны несколько лет тому назад д-ром *Одлингом*, как это видно из ста[349]тьи «Атомные веса» в «Химическом словаре» Уатта.[©] К сожалению, я не мог себе достать этого словаря, — однако мне небезызвестно, что г-н *Одлинг* принял одну за другой несколько систем. Так, он сравнивает в 1857 году ** атомные веса сходных элементов, как это уже до него делали многие химики (*Гладстон*, *Кук*, *Кремерс*, *Ленссен*, *Петтенкофер*, *Дюма* и др.), и прибавляет к уже известным группам новые, как В, Si, Ti — Be, Yt, Th — Al, Zr, Ce, Ur — Hg, Pb, Ag. Однако он должно быть отказался от этой системы, когда в 1861 году писал свой всем известный труд «Руководство по химии, часть I». Кроме того, мне известна одлинговская «Практическая химия» (переведенная на русский язык в 1867 году г-ном *Савченковым*), где находится таблица *** (табл. I «Атомные веса и знаки элементов»), в которой элементы, так же как и в моей системе, расположены по величине их атомного веса; однако эта таблица не снабжена дальнейшими комментариями.

Наконец, я имею еще последний труд *Одлинга* «Принципы химии», в котором все элементы расположены по обычному ныне принципу атомности. Уже из одного этого можно заключить, что если раньше г-н *Одлинг* и имел в виду систему, подобную моей, то теперь он от нее отказался. Основы моей системы, например, никак не могут допустить причисления S, Fe, Mn, Cu, Hg, Te к диадам, как это делает *Одлинг* так как они дают не только RX^2 (SH^2 , SCl^2), но также SAe^3J , SO^2 , SO^2Cl^2 , SO^3 , $TeCl^4$, TeK^2Cl^6 и т. п. соединения. Г-н *Одлинг* при его способности обобщать, не мог бы притти к таким насильственно-составленным группам, какие приняты в его последнем появившемся труде 1870 года, если бы он основывал свою систему на тех же принципах, какие развиты мною. Вместе с тем следует

* Эти *Berichte*, IV, стр. 132.

** *Philos. Magazine*, 1857, I, стр. 423 и 480 «О естественной группировке элементов».

*** Г-н *Савченков* обратил мое внимание на это уже в 1869 году, после первого сообщения о моей системе в *Русс. Хим. Общ.* (упомянутая работа).[©]

допустить, что в труде, который должен познакомить с основами науки, он хотел сохранить наиболее естественную, согласно его воззрениям, систему. Поэтому я должен предположить, что или система г-на *Одлинга* отлична от моей, или что он отверг свою прежнюю систему, считая ее, вероятно, неудовлетворительной. Быть может, причина этого недоразумения, при недостаточном знакомстве с моими обстоятельными статьями, лежит в том, что я [350] дал моей системе то же название («естественная система»), которое *Одлином* было принято для его системы. Было бы правильнее мою систему называть «периодической», ☺ потому что она вытекает из периодического закона, который может быть выражен следующим образом: «измеримые химические и физические свойства элементов и их соединений стоят в периодической зависимости от атомного веса элементов». — Это химико-механическое понятие с его следствиями лежит в основании моего труда «Основы химии» и моих вышеупомянутых статей и позволяет находить отношения между несходными элементами. Так же как установление понятия предела (отношение друг к другу изологических остатков C^nH^{2n+1} , C^nH^{2n} , C^nH^{2n-1} . . . C^nH^{2n-7} и тому подобных) стало возможным впервые после обоснования понятий замещения, гомологии и т. д., так и периодическая зависимость свойств несходных элементов и их соединений от атомного веса элементов могла быть установлена только после того, как эта зависимость была доказана для *сходных* элементов. В сопоставлении *несходных* элементов заключается также, как мне кажется, важнейший признак, которым моя система отличается от систем моих предшественников. Как и эти последние, я принял, за небольшим исключением, те же группы аналогичных элементов, но при этом я поставил себе цель исследовать закономерность во взаимном отношении групп. При этом я пришел к вышеупомянутому общему принципу, который применим ко всем элементам и охватывает многие из ранее высказанных аналогий, но одновременно допускает также такие следствия, которые раньше были невозможны.

Г-н *Бломстранд* * старается вновь оживить учение об электри-

* Die Chemie der Jetztzeit, 1869.

ческой полярности элементов. С большим остроумием он пытается согласовать свои представления с понятием атомности элементов и на этом основании делит элементы * на аналоги водорода (нечетно-атомные) и кислорода (четно-атомные). Я думаю, что к замечанию г-на *Бломстранда* (эти *Berichte* III, стр. 539) могу прибавить следующее объяснение: все высказанное мною основывается на соотношении атомных весов, которое осталось без применения в общей системе элементов г-на *Бломстранда*;[⊙] я считаю также искусственным всякое деление элементов на две большие группы, потому что, если, например ванадий, судя по форме его окиси, ведет себя как аналог фосфора и мышьяка [351], то здесь имеет место чисто количественная аналогия; по своим свойствам и своему атомному весу он стоит ближе к титану и хрому; в обоих отношениях с ним сопоставляются тантал и ниобий (как гомологи друг с другом); в естественной системе, однако, нельзя отдавать предпочтения количественному сходству перед качественным.

Г-н *Лотар Мейер*** предложил систему, основанную на моем принципе, причем он цитирует только краткий реферат из *Zeitschrift für Chemie****. В моих первых двух оригинальных статьях, которые быть может г-ну *Мейеру* остались неизвестными, периодический закон**** и зависимость атомных объемов простых тел от атомных весов элементов выдвинут с такой определенностью, что г-н *Мейер* в своей работе невольно мог только повторить мои высказывания.[⊙] В то же время, как и г-н *Мейер*,[⊙] я пришел к мысли***** предложить

* Упомянутое сочинение, стр. 401; эти *Berichte*, III, стр. 533.

** *Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. VII, S. 354.*

*** *Zeitschrift f. Ch.*, 1869, стр. 405. В этом реферате при переводе заключения на немецкий язык вкралась ошибка; так там стоит (под пунктом 1) слово «ступенеобразное» («постепенное»), в то время как в русском оригинале находится подчеркнутое слово «периодичное». [⊙]

**** В «Журнале Русс. Хим. Общ.» (1869, стр. 76 и др.) сказано: «Величина атомного веса определяет характер элемента» [⊙] — такова же, как видно, основная идея и статьи г-на Мейера.

***** «Журнал Русс. Хим. Общ.», 1869, стр. 73 (Yt, In и т. д.); Второй съезд естествоисп., стр. 67 (In), Основы химии, II. стр. 382, (Ur), 192 (La). [⊙]

изменение атомного веса индия, церия и урана, но я хотел сперва определить их темпложемкости. Эти определения* сделаны теперь мною для обоих первых элементов; что касается двух последних, то я не разделяю мнения г-на *Мейера*, который игнорирует периодическую зависимость форм окислов от атомных весов элементов** хотя эта зависимость кладет начало точному пути для разрешения вопросов такого рода. При этом я не могу оставить без замечания, что г-н *Мейер* указывает на то***, что уже в 1864 году он дал сходную с моей схему, для выражения закономерностей, найденных в различных семействах химических элементов. Однако достаточно прочесть цитированное место****, чтобы убедиться, что г-н *Мейер* в 1864 г. не отдавал себе отчета в тех отношениях элементов друг к другу [352], которые выдвинул я; он, собственно, просто сопоставил группы аналогичных элементов.

Хотя я — противник всяких приоритетных вопросов, однако я решился сделать эти замечания тем более, что гг. *Герстль*, *Мейер* и отчасти *Бломстранд* оспаривают приоритет моей системы, но не выступают один против другого с такими претензиями, хотя эти их претензии были бы более справедливы, принимая во внимание время появления вышеупомянутых статей. Уже само по себе перечисление столь различных претензий достаточно доказывает, что мои выводы соответствуют задачам, которые ставились вышеупомянутыми выдающимися химиками, не будучи в то же время повторением их высказываний; я думаю также, что можно предполагать, что после подробного ознакомления с полученными мною результатами самостоятельность моих идей не будет оспариваться.

* Bull. de l'Acad. de St. Pétersb., XVI, p. 45.

** Эти Berichte, III, стр. 553. ©

*** Ann. Chem. Pharm. Suppl., VII, S. 355.

**** Die modernen Theorien der Chemie. На стр. 136 стоит: «Подобные данным (Li, Na, K) численные отношения между атомными весами находили многократно. Различные авторы их обнаруживали». На стр. 139: «Между тем довольно невероятно, чтобы она (закономерность) была так проста, как кажется» и т. д.

Наконец, моя работа упоминается г-ном *Баумгауером* *. В основе его брошюры лежат те же принципы, которые были предложены мною. Г-н *Баумгауер* применяет даже упоминаемое мною спиральное расположение элементов **, которое я считаю мало применимым и довольно искусственным. ☉

Март 1871.

(*Berichte, т. IV, 1871, стр. 348—352*)

2с

{ ПИСЬМО О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ. }
ГОСПОДИНУ ДОКТОРУ КЕНЕВИЛЛЮ

Улица Буси № 12, Париж. Март 1879

[691] Вам угодно было выразить желание поместить перевод моей статьи о периодическом законе в Вашем весьма уважаемом журнале. Мне очень лестно видеть результаты моих размышлений переведенными на классический язык химической философии. Хотя прошло уже семь лет с тех пор, как я был занят обдумыванием этого вопроса; хотя статья была уже переведена*** с языка, которым я обычно пользуюсь; хотя другие занятия**** отвлекли мое внимание от вопроса об элементах, который, однако, не переставал приближаться к своему разрешению; хотя, наконец, я хотел бы представить

* В его брошюре «Die Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Natur der chemischen Elemente», 1870.

** «Журн. Русс. Хим. Общ.», 1869, стр. 60.

*** В 1871 г. Вреденсделал перевод моей статьи с русского на немецкий, который (перевод) Байе взялся перевести на французский для Вашего журнала и этот последний перевод меня вполне удовлетворяет. Что же касается этого письма, то его согласилась перевести на французский г-жа Жербина.

**** Касающиеся сжимаемости, расширяемости и упругости газов, температуры высоких слоев атмосферы, аэростатики, исследования о происхождении нефти и т. д.

этот вопрос иначе, чем я сделал это семь лет назад, — тем не менее я все так же, как и раньше твердо убежден в важном значении теорем, на которых основана моя статья, и потому я с особенным удовольствием в настоящее время узнал, что благодаря Вашему журналу мои идеи будут представлены на суд французам.

Имеется много обстоятельств, которые способствовали популяризации некоторых логических следствий периодического закона:

1. Высказанный мною закон рассматривали сначала как повторение в иной форме того, что было уже высказано другими. Заметка в *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (1871, p. 348)[©] посвящена вопросу о приоритете. Теперь же очевидно, что периодический закон дает следствия, которых не отваживалась предвидеть прежняя система. Раньше была только схема, только группировка, подчинение данным фактам, между тем, как периодический закон сам подчиняет себе факты и имеет тенденцию углубить философский принцип, который управляет таинственной природой элементов. Эта тенденция того же порядка, что и закон Праута, с тем существенным различием, что закон Праута — арифметический, тогда как смысл периодического закона заключается в сочетании механических и философских законов, что составляет характерную особенность и блеск современного прогресса точных наук.[©] Этим законом провозглашается открыто, что природа элементов зависит прежде всего от их массы и что эта зависимость рассматривается как периодическая. Формула закона может быть изменена; можно найти более точное выражение этой зависимости; но первоначальный смысл на деле, по моему убеждению, сохранит то значение, которое дано периодическим законом, потому что оно противоположно первобытной доктрине, которая утверждает, что природа элементов зависит от неизвестных причин, а не от их массы. В 1872—1877 гг. Густавсон и Потылицын показали, что коэффициенты взаимного замещения простых тел так же зависят от атомного веса элементов в том смысле, который согласуется с периодическим законом.

[692] 2. Периодический закон потребовал изменений в атомных весах многих недостаточно еще исследованных элементов, например:

индия, церия, иттрия, эрбия, дидимия и т. д. До обнаружения этого закона не было причин для того, чтобы поставить под сомнение общепринятые атомные веса этих элементов. Ныне, после того как исследования и статьи Раммельсберга, Роско, Клеве, Хоглунда, Гильдебранда и других привели к тому же заключению, которое вытекает из периодического закона, стало несомненно, что этот закон отвечает требованию истины, которая и есть его побудитель.

3. Периодический закон дал первую возможность не только предсказать существование еще не известных элементов, но также определить химические и физические свойства простых тел, которые еще предстояло открыть, и их соединений. Открытие металла галлия, сделанное Лекок де Буабодраном, которого теперь я имею честь считать в числе моих друзей, может рассматриваться как утверждение периодического закона и считаться одной из блестящих страниц в летописях науки. Свойства, описанные в *Comptes Rendues de l'Académie* (22 ноября 1875),⁹ были подтверждены дальнейшими изысканиями. Достаточно указать на четыре из них: образование галлиевых квасцов, эквивалент окиси, удельный вес металла (5, 9) и атомный вес элемента. Ныне следует согласиться, что до периодического закона не было возможности для подобных предсказаний. Кстати, здесь следует обратить внимание на то, что температура плавления галлия так низка, что он плавится при температуре руки; казалось бы, что это свойство — неожиданно. Но это неверно; достаточно посмотреть на следующие ряды:

Mg	Al	Si	P	S	Cl
Zn	Ga	...	As	Se	Br
Cd	In	Sn	Sb	Te	J

Очевидно, что в группе Mg, Zn, Cd металл наиболее тугоплавкий имеет атомный вес наименьший; но в группах, начинающихся с S и Cl, наиболее трудно плавящиеся простые тела, наоборот, самые тяжеловесные. В переходной группе, такой как Al, Ga, In надо ожидать промежуточного явления; два крайние элемента, наиболее тяжеловесный (In) и наиболее легкий (Al) должны быть менее плавкими,

чем средний, что и имеет место в действительности. Обращаю внимание еще на то, что такое свойство тел, как температура плавления, обуславливается, главным образом, молекулярным весом, а не атомным весом. Если бы мы имели разновидность твердой серы не в виде S^6 (или, может быть, еще более тяжелых частиц S^n), а в виде S^2 , который она приобретает при 800° , ее температуры плавления и кипения были бы несомненно значительно более низкими. Точно так же озон O^3 сконденсируется и затвердеет гораздо легче, чем обычный кислород O^2 . Опыты, предпринятые в нашей лаборатории, дали подтверждение этому факту. ☉

Три упомянутых обстоятельства, не говоря уже о блестящих материальных приобретениях, характеризующих нашу эпоху, заставили химиков обратить внимание на периодический закон. Мне бы и самому следовало теперь дополнить то, чего еще нехватает по этому поводу. Но сейчас я поглощен другими интересами и должен предоставить заботу о развитии этого вопроса будущему и новым силам, которые, надеюсь, постараются дать первым обильным плодам периодического закона новое философское обобщение, оперев его на устои, подкрепленные новыми опытами, которые придадут еще большую прочность начатому зданию.

Добавлю еще лишь три краткие соображения:

1. Следующий способ размещения таблицы элементов дает, по моему, возможность наилучшим образом оценить периодическую зависимость {см. табл. на стр. 395}.

Римские цифры означают группы или формы соединений.

2. Относительно новых, недавно открытых элементов я считаю нужным пока умолчать. В течение последних лет появились и исчезли такие металлы, как: девий, мозандрий и другие, что заставляет соблюдать осторожность. Следовало бы упомянуть лишь иттербий Мариньяка (*Archives des sciences physiques et naturelles*, 1878, 15 ноября, № 251), потому что имя этого исследователя является достаточным ручательством. ☉ Но после ряда новых металлов Деляфон-тена он сам просит, чтобы другие начали новые исследования в столь мало доступной и мало исследованной области, как гадолиниевые

[692]☉	I II III IV V VI VII						
	Типические элементы { H Li; Be; B; C; N; O; F Na						
[693]	Четные элементы { Нечетные элементы { I II III IV V VI VII						
	I II III IV V VI VII						
— ,	— — — — — —	VIII { Mg Al Si P S Cl					
K Ca ...	Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga ... As Se Br						
Rb Sr Yt Zr Nb Mo ...	Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te J						
Cs Ba La Ce ...							
... ... Er Di? Ta W ...	Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi ...						
... ... Th ... Ur ...							

земли. То же самое еще сейчас можно сказать об окиси дидима. Его нужно исследовать еще раз. Спектр поглощения растворов и эквиваленты окисей не могут служить достаточно убедительными показателями индивидуальности элемента, потому что в разных степенях окисления и в солях различной основности спектр поглощения и эквиваленты окислов могут быть неодинаковыми у одних и тех же элементов, как это наблюдалось у церия, урана, железа, хрома и т. д.

3. Я хотел бы обратить внимание химиков на три принципа, изложенные в последней главе,[⊙] и на следствия, которые вытекают из их точного применения к органическим соединениям (главным образом — ненасыщенным). С их помощью избегают гипотез, объясняют случаи изомерии и получают некоторые новые, еще неразработанные следствия.

Соблаговолите принять и пр.

Д. Менделеев.

(*Le Moniteur scientifique*, 3-я серия, т. IX, 1879,
июль, стр. 691—693)

Зс

К ИСТОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА*

«Получено 10 мая {1880 г.}»

[1796] В ответ на претензию г. Лотара Мейера («эти» *Berichte*, т. XIII — 259) «относительно открытия и развития» периодического закона (р. 265), я посылаю в библиотеку «Немецкого», Химиче-

* Эта статья должна быть названа второю, потому что в «этих» *Berichte*, т. IV «348» ⊙ я уже раз говорил об этом предмете. Тогда «закон еще» был не признанным. «Здесь» я не повторяю прежнего.

ского общества два выпуска «Журнала [©] Русского Химического Общества», заключающие мои первые подлинные печатные статьи, касающиеся периодического закона. Оба выпуска относятся к 1869 году. Они содержат 1) на стр. 60—77 мою статью под названием: «*Соотношение свойств с атомным весом элементов*», сообщенную в «Русском» Хим. Общ.[©] в заседании, «состоявшемся» 6/18 марта 1869 г., и 2) на стр. 229—230 [©] «оттиск» протоколов 2-го съезда русских естествоиспытателей в Москве, где я в заседании 23 августа [1797] 1869 года сообщил «*Об атомном объеме простых тел*» *. Обе эти статьи явились раньше той статьи г. Л. Мейера (Liebig's Annalen, 1870, Suppl. 7), которая подписана им «December 1869», из которой по словам его я «*ziemlich alles, was ich (L. Meyer) zu seiner (D. Mendeleeff's) Arbeit hinzugefügt, als richtig aufgenommen*» («эти»[©] Berichte XIII—263) и «*Mendeleeff später ohne mich (L. Meyer) zu nennen, Thatsachen verwerthet*» (стр. 263).[©] Если я перевожу некоторые места моих статей «март и август 1869 г.», то этим доказываю неверность утверждаемого г. Л. Мейером, тем более, что г. «Л.» Мейер цитирует реферат «в» Zei'schr. f. Ch. 1869 г., а в этом реферате редакция журнала указывает (стр. 406) самый источник, т. е. мою статью стр. 60, и следовательно она могла быть известна г. Л. Мейеру.

Теперь я прослежу перевод упомянутых мест:[©] стр. 69 «Все сличения, «сделанные мною в этом направлении, приводят меня к тому заключению, что *величина атомного веса определяет природу элемента*, настолько же, насколько вес частицы определяет свойства и многие реакции сложного тела. Если это убеждение подтвердится дальнейшим применением выставленного начала к изучению элементов, то мы приблизимся к эпохе понимания существенного различия и причины сходства элементарных тел»**.

* Самая статья явилась в трудах съезда «естествоиспытателей» (стр. 62), напечатанных в 1870 году.

** Этими словами вполне выражена основная мысль.[©]

Стр. 69[⊙]: «Может быть прилагаемую * таблицу было бы рациональнее расположить так **:»

«вверху	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
	—	—	Ca	Ba	Sr	Pb»
.						
«внизу	O	S	Se	Te	—	—
	F	Cl	Br	J	—	—»

Стр. 70 <и 71>: «Следующие две попытки могут показать <то разнообразие сопоставлений, какое возможно при допущении основного начала, высказанного в этой статье>:

[1798]	«Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	—	Tl
									
	Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	—	Pb
	B	Al	—	—	—	Ur	—	—	Bi
	C	Si	Ti	—	Zr	Sn	—	—	—
	N	P	V	As	Nb	Sb	—	Ta	—
	O	S	—	Se	—	Te	—	W	—
	F	Cl	—	Br	—	J	—	—	— ***»
									

«При этом ряд Cr, Mn, Fe, Ni, Co должен составить переход (пай от 52 до 59) от нижней части 3-го столбца (где K, Ca. . . V<=51>) к верх-

* Эту таблицу раньше всего (на ней стоит 18 $\frac{\text{III}}{1}$ 69) я публиковал под названием *Essai d'un système des éléments d'après leurs poids atomiques et fonctions chimiques* <par D. Mendeleeff.>[⊙] Она появилась в *Zeitschr. für Chemie* 1869—406 и воспроизведена в статье <г.> Л. Мейера <*Ann. Chem. Pharm.*, Suppl 7; эти *Berichte XIII*,> стр. 261.

** Эта форма <очень сходна с той, которая дана> в конце статьи.[⊙]

*** Эта[⊙] форма таблицы тождественна с данною <в моих статьях в этих *Berichten III*, 992 ⊙ и *XIII*, 264,> *Lieb. Annalen* 8 Supp. В этом виде периодическая система элементов наиболее известна. В цитируемом первоначальном виде—те же 7 групп: Li, Be, B, C, N, O, F и та же последовательность четных и нечетных рядов.

ней части 4-го столбца (т. е. к $\text{Cu} \leq 63,4$), так же как Mo, Rh, Ru, Pd составят переход от 5-го столбца к 6-му (к серебру), а Au, Pt, Os, Ir, Hg от 8-го к 9-му *. Система получится спиральная. В этой системе сходство преимущественно заметно в членах рядов через один **, например во 2-й строке Be, Ca, Sr, Ba, Pb, также как Mg, Zn, Cd». . . «Если в этой системе разделить члены наиболее сходственные, то получится система такого рода».

«Вверху будут:	Li	K	Rb	Cs
	Be	Ca	Sr	Ba
В середине будут:	O	—	—	—
	F	—	—	—
	Na	Cu	Ag	—
	Mg	Zn	Cd	—
А внизу будут:	S	Se	Te	—
	Cl	Br	J	— »

«Подобных распределений возможно большое число. Они не изменяют существа системы».

* Это VIII группа позднейшей редакции. Словами, здесь сказанными, ясно выражена мысль, что все элементы располагаются в один непрерывный ряд (einzige Reihe), составленный из последовательных периодов, что особо действительно («эти Berichte XIII», стр. 261 и 265) г. Л. Мейер «выдвигает». ©

** Этими словами я «март 1869 г.» выразил ясно, что с самого начала я различал четные и нечетные ряды, что также приписал себе © г. Лотар Мейер, заставляя думать («l. c.» ©—263) читателей, что я взял это понятие «употребленное» в моей «более поздней» статье (Lieb. Ann. Supp. V. 8), из статьи г. «Л.» Мейера (Lieb. Ann. Supp. 7). Это не так, потому что статья г. «Л.» Мейера явилась в 1870 году, а моя, здесь переводимая, в марте 1869 года, и в своей статье г. «Л.» Мейер цитирует «ее», © потому что ссылается на Zeitschr. f. Chemie. © Упрек «ohne mich zu nennen» («эти» Berichte XIII—263), который посылает мне г. Л. Мейер, я не хочу применять против него ©

(1799) Стр. 75 и 76 <, 77>. «В заключении считаю не лишним перечислить результаты вышесказанного:»

«1) Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную *периодичность* * свойств».

«2) Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs)».

«3) Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует, так называемой, *атомности* их и, до некоторой степени, различию химического характера, что видно ясно в ряде: Li, Be, B, C, N, O, F** и повторяются в других рядах».

«4) Распространеннейшие в природе простые тела имеют *малый* атомный вес ***».

«5) *Величина* атомного веса определяет характер элемента **** <так же>, как величина частицы определяет свойства сложного тела, а потому при изучении соединений должно обращать внимание не только на свойства и количество элементов, не только на их взаимодействие, но и на вес их атома *****».

* Слово *периодический* подчеркнуто в подлиннике <(см. эти Berichte XIII, 261)>.

** Этот ряд есть типический.⊙ В нем одном виден <уже> весь смысл системы. <Она была известна г. Л. Мейеру перед появлением его статьи в Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII (декабрь 1869 г.) из реферата г. Рихтера, который был напечатан в этих Berichten II, 553>.⊙ Ничего сколько-либо подобного ему {т е смыслу системы,} нет в начальной статье г. <Л.> Мейера (Moderne <Theorien> ⊙ I изд. <1864>, см. <также> таблицу <на> стр. 260 <этих Berichte XIII>).⊙

*** Это начало развито и объяснено мною подробнее в ⊙ <(Revue) scientifique <1877, 18>>, по поводу рассмотрения обстоятельств происхождения нефти⊙ <(см. также статью Абиха в Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanstalt 1879, Bd. 29, стр. 176)>.⊙

**** Статья <,появившаяся в> 1870 г., г. Лотара Мейера озаглавлена даже почти слово в слово так, как я выразился в цитированной им статье: Die Natur der Elemente als Function ihrer Atomgewichte <(см. также стр. 69 переведенного места)>. Я только говорю, что <г. Мейер>, узнав сущность моей статьи, невольно лишь повторил то, что мною сказано, не прибавив ничего своего⊙.

***** Исследования моих бывших учеников и ныне<ших> друзей <г. г.> Густавсона и Потылицина подтвердили и эту мысль.⊙

«6) Должно ожидать открытия еще многих *неизвестных* простых тел, напр. сходных с Al и Si, элементов с паем 65—75 *».

«7) Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии. Так, пай Те должен быть не 128, а 123—126?».

[1800] «8) Некоторые *анalogии* элементов открываются по величине веса их атома». ☉**

«Цель моей статьи была бы совершенно достигнута, если бы мне удалось обратить внимание исследователей на те отношения в величине атомного веса *несходных* элементов, на которые, сколько то мне известно, до сих пор не обращалось почти никакого внимания ***».

* Открытия галлия <Ga=68> в 1875 <году> подтвердило и это <выдвинутое мною в> 1869 г. положение. ☉ Недостает <теперь> только экасилиция <Es=72>. Признаюсь, что я не думал видеть в течении моей жизни такого блистательного доказательства периодического за[1800]кона, какое доставило это открытие <г.> Лекок-де-Буабодрана. ☉

** <В марте 1869 г. я думал, что уран есть аналог бора и алюминия (U=116?)>. На это место потом помещен мною индий, атом{ный вес} же урана я предложил удвоить <, что подтвердил г. Роско>. Раньше, чем я узнал об определении Бунзена, я сделал определение теплостойкости индия, но <результаты> публиковал после (Bulletin de l'Acad. des Sciences <de St. Pétersbourg, т. VIII. 1870, 24 мая> ☉), потому что хотел сделать также определение теплостойкости церия и урана (этого последнего я не мог получить в сплавленном виде). В августе 1869 <(см. пикированный протокол, стр. 229 и 230)> я уже <больше> не ставил туда уран, куда его поставил первоначально. Тогда я уже имел уверенность в том, что атомные веса In, Ur, Ce, Yt должны быть изменены ☉. Следовательно и тут меня не предупредил г. Мейер. Из ☉ <Bulletin de l'Académie St. Pétersbourg, т. VIII> я выписываю то, что касается <г.> Л. Мейера: «L. Meyer (Ann. Chem. Pharm. VII, Suppl. B., стр. 354, 1870) на основании краткого извлечения, помещенного в Zeitschrift für Chemie, 1869, стр. 405, воспользовался системою, предложенной мною, не зная подлинных моих работ ☉ (см. выше); он, однако, первый высказал, что на основании той законности, которая была высказана мною, должно пай индия из 75 переменить в 113, что ныне доказал Бунзен и что, независимо от него, было предложено мною».

*** Если г. Л. Мейер заявляет (<эти> ☉ Berichte XIII—259), что он в 1864 г. имел в виду периодический закон, то это опровергается данною им таблицею (стр. 260), где все аналогии известны были до него и все определяются атомностью. Так всеми признавалось, что C, Si, Sn, Pb — четырехатомны, N, P, As, Sb,

Стр. 229 <и 230.>[⊙] «Д. И. Менделеев сообщил относительно замеченной им периодичности * атомных весов элементов и предложенной на основании этого в текущем году системы элементов, что эта система не только 1) выражает химическое сходство элементов, но и [1801] 2) соответствует разделению элементов на металлы и металлоиды, 3) отвечает их атомности, 4) сопоставляет близкие элементы разных групп (например В, С, Si, Al, Ti), 5) объясняет ту сходную с гомологиею ответственность элементов, какую указывали многие химики, 6) выделяет водород, как типический элемент, что и признает современная наука, 7) распространеннейшие и взаимно-сопровождающие в природе элементы группирует в одно место, 8) показывает недостаточность гипотезы Праута и 9) указывает даже на отношение элементов по взаимному их сродству. Сверх того 10) сличение удельных весов и удельных объемов элементов, принадлежащих разным рядам, показывает до некоторой степени естественность системы и в этом отношении. Так, например ряд серебра представляет следующие удельные веса **»:

Bi—трехатомны и т. д. и что отношение их атомных весов равно отношению O, S, Se, Te или F, Cl, Br, J. Если бы г. <Л.> Мейер <действительно> имел в виду периодический закон, <то> он [⊙] увидел бы, например, что отношение $B=11$ к $Al=27$ равно отношению $C=12$ к $Si=28$. Но у него нет этого параллелизма, потому что он не был известен ранее и <потому что> за *коренное свойство* <элементов [⊙] г.> Л. Мейер считал *Werthigkeit der Elemente*, как сам это сознает (<1. с.,> стр. 265), <; с этой точки зрения> [⊙] конечно нельзя и думать, чтобы в атомном весе было существеннейшее свойство элементов. Поэтому нельзя было Л. Мейеру считать 3-х атомный бор аналогом алюминия, которого атомность считали четною=4 или 6, подобно железу <1. с., 260>.

* Повторение [⊙] слова «периодический» ясно показывает, что я с самого начала <(марта 1869 г.)> считал периодичность за основной признак данной мной системы элементов. <Отсюда ясно видно, что это слово я не заимствовал у г. Л. Мейера (эти *Berichte XIII*, 263)>.

** Для наглядности даны удельные веса, но в тексте [⊙] и в статье идет речь об удельных объёмах, так что и в этом не существенном отношении г. Лотар Мейер не предупредил меня своею статьею, явившеюся в 1870 г., [⊙] потому что моя статья была сообщена в августе <и была напечатана> и г. Лотару Мейеру она могла быть известна.[⊙]

«Атом. веса $\text{Ag} = 108$ $\text{Cd} = 112$ $\text{Sn} = 118$ $\text{Sb} = 122$ $\text{Te} = 128$ $\text{J} = 127^*$
 Уд. веса 10,5 8,6 7,3 6,7 6,2 5,0.»[⊙]

Из этих выписок (и из сделанных к ним примечаний) видно: 1) что в марте и августе 1869 г. я вложил в свою статью все те мысли, которые составляют и по сих пор основание периодического закона, 2) что г. Лотар Мейер раньше меня не имел в виду периодического закона, а после меня нового ничего к нему не прибавил, 3) что <г. Л. Мейер>[⊙] был первый немецкий химик, понявший внешнюю сторону моих мыслей относительно периодического [1802] закона и 4) что <внутреннего смысла>[⊙] он, однако, не понял после <появления> моей первой <(1869)> статьи, потому что хотя и напечатал тогда (<1870> в Lieb. Ann. Supp. VII) статью, но лишь повторил в иной форме то, что уже развито было мною самим ранее его и он не развил тех сторон предмета (состав окислов<*>, предсказание <свойств

* Когда (начало 1870 г.) была прислана мне из Москвы корректура моей статьи «Об атомном объеме простых тел»,[⊙] я в конце ее прибавил следующее примечание, ясно показывающее как мало желаю я сам поднимать приоритетные вопросы.[⊙] <Стр. 71 (Примечание): «Изложенное здесь было сообщено мною на съезде в августе 1869 г. В 1870 г. в Анналах Либиха (после того, как эта статья была отослана мною для напечатания) появилась статья Лотара Мейера, трактующая о том же предмете. Выводы г. Мейера основаны на допущении предложенной мною системы элементов и согласны с теми, которые сделаны мною в отношении к объемам атомов. Он также обращает особое внимание на нисходящие и восходящие ряды элементов и на последовательность изменения объемов. Но выводы выиграли в ясности от графического изображения, приложенного к статье. Помещая эту приписку, я не имею желания поднимать вопроса о научном первенстве (по моему мнению, эти вопросы не имеют часто никакого ученого интереса), а желаю только указать на таблицу, приложенную к статье Л. Мейера, как на средство, помогающее уловить и изъяснить те сложные отношения, на которые указано в предыдущих строках.»

<*> Впрочем, я уже касался этого предмета, как это явствует из протокола заседания Русского Химического Общества, состоявшегося 2/14 октября 1869 г. («Журнал Русс. Хим. Общ.» 1869, стр. 213) ⊙ и из краткого реферата г. Рихтера (эти Berichte, II, 553). См. также статью г. Л. Мейера в этих Berichten, VI, 102>

неизвестных» элементов, ☉ «изменение» атомного веса Ce, Yt, Ur и т. д.), которые одни и могли убедить в верности и общности закона. Эти стороны пришлось развивать мне самому, что я и сделал в 1870—1871 годах. Обо всех этих сторонах я уже предварительно упомянул в моей начальной статье марта 1869 года. ☉

Если что новое вложено в развитие учения о периодическом законе, так это сделал <г.> Th. Carnelly ☉ (<эти> Berichte <XII> p. 440; Philos. Magaz. Oct., Nov., Dec., 1879), показав, что температуры плавления и магнитные свойства стоят в периодической зависимости от атомного веса.

К сказанному <выше> я считаю нужным прибавить, что английские журналы (напр. Phil. Magaz. 1879, ☉ Oct., 310) утверждают, что г. Newlands в 1864 г. (в Chem. News X—59, 194 и XIII—113) дал <до меня> закон, сходный с периодическим. ☉ Я не видел этого года ☉ <издания> Chem. News и не мог доныне его достать. Но даже предполагая полное тождество наших <основных> идей и что «Prüfung», ☉ к которому готовится г. Л. Мейер (<эти> Berichte XIII, > стр. 261) в этом отношении будет успешен, я напому <обще>известные примеры того, что раньше Лавуазье, Кирхгофа и Р. Майера высказывались мысли, которые составляют <тем не менее> славу этих ученых.

<По праву> творцом <научной идеи> ☉ ☉ должно того считать, кто понял не только философскую, но и практическую сторону дела, сумел так его поставить, что в новой истине все могли убедиться и она стала всеобщим достоянием. ☉ Тогда <только> идея, как материя, не пропадает. Приведу пример многоизвестный: Мариотт за столетие раньше Лавуазье ясно сказал (Oeuvres de Mariotte, Leide, edit Vander, 1717, ☉ p. 656): ☉ «La nature ne fait pas rien de rien et la matière [1803] ne se perd point», но конечно не от него взято основное положение Лавуазье, извлекающего <новый принцип> ☉ прямо из природы совершенно так, как кто-нибудь извлекает новое <тело>, ☉ хотя он его и не творит <благодаря своему принципу>. Быть может, что подобно этому г. Newlands раньше меня высказал закон <, сходный с периодическим> ☉, но даже этого я не могу сказать про г. Л. Мейера. ☉

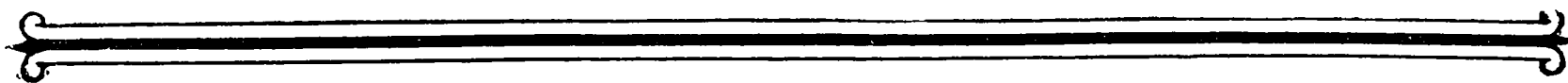
Зная, однако, что в мире идей, как и в мире материи, «из ничего нельзя ничего сделать», я заявляю здесь, что из всех перечисленных мною (на 138 стр. Lieb. Ann. Supp. Band 8) [⊙] лиц, занимавшихся ранее меня сличением величин атомных весов элементов, я наиболее обязан двум: Ленсену и Дюма. [⊙] Их статьи я [⊙] изучал и они вдохновили меня искать твердого закона. [⊙] «Г.» Newlands'у же, равно как и г. «Л.» Мейеру ни в чем не обязано *современное состояние* вопроса о периодичности элементов.

Прибавлю для полной ясности моих мыслей, касающихся приоритетных вопросов, что я вмешался в «это» дело лишь потому, что г. Л. Мейеру угодно было в своей статье [⊙] высказать мысль («Эти Berichte» XIII—263), что я взял от него что-то такое для развития периодического закона «ohne ihn zu nennen». Не будь у него этого, этих мест, я бы предоставил ему заявить свои претензии в роде того, что он в Modernen «Theorien» [⊙] в 1864 г. «установил» [⊙] периодический закон, потому что раз я уже («эти Berichte IV, 348) [⊙] объяснялся по этому поводу и верю в то, что общее суждение в конце концов доберется до правды. Теперь же я не мог оставить без ответа статью г. Л. Мейера тем более, что ему угодно было лично послать мне особый оттиск своей статьи. [⊙] На письмо я бы ответил письмом, на статью отвечаю статьями, на таблицы — таблицами, на 1870 год 1869-м, на декабрь — мартом и августом, [⊙] потому что не могу считать чем-либо иным как ошибкою — заявление, сделанное столь известным «ученым», каков Лотар Мейер. [⊙] [⊙]

В заключении привожу ту форму «расположения элементов в таблице» [⊙], которую считаю ныне за наилучшее и полнейшее выражение гармонии элементов или периодического закона и в то же время за наиболее удобную в типографском отношении. Таблица эта очень сходна с моею первоначальною (март 1869) и тождественна с тою, которая дана в «Moniteur» scientifique «Quesneville'я» [⊙] (1879 «июль, стр. 3») и в «Основах химии», 3 изд., 1877, стр. 1432. [⊙]

«С.-Петербург, 4/16 апреля 1880.» .

(Berichte, т. XIII, 1880, стр. 1796—1804)



D

{СТАТЬИ ОБ ЭЛЕМЕНТАХ И ИХ АТОМНЫХ ВЕСАХ В ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКОМ СЛОВАРЕ}

(1892—1904 гг.)

1d

ВЕС АТОМОВ

[658] (Poids atomiques, Atomgewichte, atomic weights) или *нау* или *веса элементов*. Так называются те весовые отношения, в которых элементарные (простые) вещества вступают во взаимные химические соединения. Величина веса атомов лишь относительна, а не абсолютна, т. е. вес атома какого-либо элемента, обыкновенно водорода (вследствие того, что вес атомов его менее, чем у всех прочих элементов) или кислорода (так как он соединяется со всякими другими элементами, кроме фтора) принимается за условную величину, например $H=1$ или $O=16$ и в отношении к нему определяется вес элемента с ним соединяющегося или его замещающего. Возможность определения веса атомов химических элементов основывается на том, что они дают определенные химические соединения, подчиняющиеся законам кратных отношений (см. Химия, Законы химии), и не находятся в иной связи с атомическим учением, кроме той исторической, которая объяснена в статье Вещество.[©] Когда Дальтон установил закон кратных отношений и Берцелиус применил его ко всем в то время известным элементам (см. Химия), тогда в понятии о весе атомов заключались некоторые условия явной произвольности, потому что между встречающимися кратными отношениями можно было выбирать любое за вес атомов. Так, например, в воде (см. это слово, т. VI, стр. 712) на 1 весовую часть водорода — 8 весовых частей кислорода, и можно было полагать, что здесь содержатся элементы, атом на атом, так, что приняв вес атома водорода $=1$, вес атома

кислорода будет 8. Но в перекиси водорода вдвое более, чем в воде кислорода на 1 весовую часть водорода, а потому вес атома кислорода с таким же правом можно принять $=8$, как и $=16$. В первом случае формулы, выражающие состав воды и перекись водорода будут: HO и HO^2 , а во втором H^2O и HO (или H^2O^2). Так и было, что в середине этого столетия одни принимали $\text{O}=8$, другие $\text{O}=16$. Это давало не только сбивчивость и неопределенность химическим формулам, но и показывало нетвердость самого понятия об весе атомов. Конец такой неопределенности положен Жераром (Gerhardt) и Канницаро (см. эти имена). Жерар, отличив до тех пор на половину перемешиваемые понятия об атомах и частицах (см. эти слова), ясно определил атом как наименьшее количество *элемента*, входящее в частицы его соединений, а частицы — как количества *веществ*, вступающие в химические реакции и занимающие одинаковый объем в газообразном состоянии для всех тел. Тогда, после надлежащего изучения частиц данного элемента, получилась прямая возможность избирать несомненные числа для веса атомов между кратными весовыми отношениями соединяющихся элементов. Так определилось, например, что за вес атома кислорода должно принять не 8, а 16. Но в 40-х и 50-х годах, когда это было установлено, нельзя было иметь понятия о частичном весе соединений многих элементов, особенно металлов, и необходимо было для них остановиться на эквивалентах водороду, т. е. на количествах, заменяющих одну весовую часть водорода. Уже Реньо предложил в этом случае держаться закона теплоемкости (см. Теплоемкость простых тел), а Канницаро воспользовался для той же цели и плотностями паров некоторых летучих металлических соединений, равно как и всякими аналогиями металлов и провел мысль Жерара чрез ряд всех наиболее исследованных элементов, чрез что получилась общепринятая ныне (с 60-х годов) система весов атомов элементов. Дальнейшее развитие той же системы весов атомов, особенно в приложении к редким, еще малоисследованным элементам, дал периодический закон (см. это слово), показавший, что между свойствами элементов и весами их атомов, понимаемыми в смысле Жерара и Канницаро, существует правильная,

периодическая зависимость, позволяющая по свойствам заключать о весе атомов или обратно, а потому заставившая изменить вес атомов многих недостаточно исследованных элементов, особенно In, Uг, Се, Yt, Th, La, Di (Менделеев, 1870) и др. А так как это следствие периодического закона оправдалось при проверке (Роско, Клеве, Браунер и др.), то ныне можно считать понятие о весе атомов, данное Жераром, оправдавшимся, общеприложимым, а потому и общепринятым.

Предшествующие замечания определяют выбор веса атомов между кратными числами, в которых элементы соединяются между собой, т. е. например, для кислорода между 8 и 16-ю. Но, сверх того, величина веса атомов сильно зависит от точности определения состава соединений данного элемента. Так, приняв $H=1$, для веса атомов кислорода можно принять или 16 или 15,96, даже 15,90 (см. т. VI, стр. 713), смотря потому, какие анализы воды принять за точные. Для золота Берцелиус нашел число меньшее, чем для платины, а между тем вес атомов золота более, чем платины, как оказалось ныне и т. п. В область изучения этой стороны предмета химики, начиная с Берцелиуса, вложили громадную массу труда и наивозможно точное определение веса атомов элементов составляет поныне предмет многочисленных исследований. Не входя в специальные подробности, относящиеся к этому предмету, заметим только, что множество обстоятельств влияют на степень точности получаемых чисел, а особую важность имеют следующие: 1) исходное вещество должно [659] взять в совершенно чистом виде, а такое очищение не всегда возможно и всегда очень трудно, потому что сходные вещества часто друг друга сопровождают и трудно отделяемы (например, отделение Ni от Co, J от Br и Cl, одной соли от другой изоморфной и т. п.); 2) при химическом превращении взятого определенного вещества в другое, должно избегать каких бы то ни было потерь (например, от улетучивания и побочных реакций); 3) получаемое, как и взятое вещество, должно быть удобовзвешиваемо (например, легко лишаемо гигроскопической влаги, нелетуче и т. п.) и не содержать примесей других степеней соединения; 4) все взвешивания должно производить в без-

воздушном пространстве или к нему редуцировать, чтобы не иметь при разных условиях атмосферы различия в отношении весов, и 5) веса атомов элементов, с которыми испытываемый соединяется при определении его веса атомов, должны быть ранее точно известны, если это не суть водород или кислород, вес атомов которых принимается за исходный (или $H=1$ или $O=16$). Отсюда понятно, что разные методы определения веса атомов одного и того же элемента могут представлять различия, превосходящие погрешность взвешивания. Усилия исследователей направляются именно к тому, чтобы устранить всякие поводы погрешностей и получить по различным способам числа, согласные между собой до возможно наибольшей степени. Эти усилия и требования точности постепенно возрастают и ведут к тому, что определение веса атомов данного элемента производится многими и получаемые числа служат для взаимной проверки. В таких исследованиях оказался, сверх простой опытной разработки, стремящейся довести точность до крайних пределов возможности, двоякий высший научный интерес. Сперва (1816) Прут (Prout) высказал мысль о точной кратности между весами атомов разных элементов и считал ее доказательством сложности химических элементов (например, если вес атома кислорода ровно в 16 раз более веса атома водорода, то полагалось, что первый в 16 раз сложнее второго). Это заставило химиков со всею возможною точностью изучать вес атомов для доказательства или опровержения мысли о сложности элементов. Особо много трудов на изучение этой стороны предмета положили Мариньяк в Швейцарии, Дюма во Франции и Стас в Бельгии. Но, благодаря многолетним и образцовым * трудам этого последнего, ныне несомненно, что мысль Прута неверна, т. е. между весами атомов разных элементов нет простых кратных отношений, например, если $O=16$, то $Cl=35,45 \pm 0,01$. Но попутно при этих исследованиях многие веса атомов установлены с точностью до тех пор небывалою и поныне не превзойденною. За последние же 10 лет, когда

* Вероятная погрешность в весах атомов, определенных Стасом и данных в таблице, должна быть считаемая $\pm 0,005$.

периодический закон испытывался и прилагался, в нем явилось новое побуждение для точнейшего определения веса атомов элементов. Достаточно для примера указать на то, что по периодическому закону следовало признать вес атома золота большим, чем платины, а не меньшим, как то давали опыты до тех пор известные. Новые многочисленные и возможно тщательные определения (для золота Krüss, Thorpe, Laurie и Mallet, $Au=197,3$, для платины Seubert, Dittmar and M'Arthur, $Pt=194,9$) показали, что действительно вес атома платины менее, чем золота, так что здесь, как и в других случаях, оправдывались те предсказания, которые выводятся из периодического закона, что придадо особый новый интерес точному определению веса атомов многих элементов*.

За единицу при выражении веса атомов принимается (по предложению Дальтона) обыкновенно водород, как элемент с наименьшим весом атомов (Берцелиус принимал кислород=100, тогда $H=6,25$), но так как водород соединяется** лишь с немногими элементами (см. Водородистые соединения), то Браунер предложил принять для кислорода вес атома равным именно (точно) 16 и если в воде на 2 части H принять 15,96 ч. O , тогда $H=1,0025$. Ныне (многие: Richards, Lord Rayleigh, Keiser и др.) можно полагать даже, что если $O=16$, то $H=1,007$, но эти определения еще нельзя считать твердо установленными; многие принимают $O=16$, $H=1,004$. Поэтому в прилагаемой таблице веса атомов мы даем в двух столбцах; в первом даются

*Ныне, хотя исследований было очень много, можно считать, что веса атомов *многих* элементов установлены с точностью сравнительно небольшою, особенно в отношении к элементам сравнительно редким. Так, например, для селена число 79, полученное многими (Берцелиус, Петерсон и др.), быть может, более действительного, потому что разность $As-P=44$, разность $Br-Cl=44,5$, разность же в промежутке стоящих $Se-S$ гораздо более, $=47$, а потому, если вес атома серы определен точно (что и должно признавать), то вес атома селена, вероятно менее 79-ти, а именно, около 77. Вопросы этого рода составляют текущий интерес времени.

** Но зато водород замещается многими элементами или сам способен их замещать.

лишь приближенные, округленные числа, какие достаточны для большинства определений, причем принято $H=1$, а во втором столбце принято $O=16$ и приведены наиболее достоверные из новейших данных для весов атомов всех элементов, известных с полною достоверностью (поэтому такие элементы, как деципий, самарий, мозандрий и им подобные, недостаточно доныне обследованные, не приводятся).[⊙]

Название элемента	Принимая $H=1$, числа приближен- ные	Принимая $O=16$, числа наиболее ныне достоверные	
Водород	$H=1$	от 1,002 до 1,008	
Литий	$Li=7$	7,03	(Stas)
Бериллий	$Be=9$	9,1	(Nilson, Pettersson)
Бор	$B=11$	10,8	(Abrahall, 1892)
Углерод	$C=12$	12,00	(Roscoe, 1882)
Азот	$N=14$	14,04	(Stas)
Кислород	$O=16$	16	
Фтор	$F=19$	19,0	(Christiansen, 1887)
Натрий	$Na=23$	23,06	(Stas)
Магний	$Mg=24$	24,3	(Burton, Vorse, 1890)
Алюминий	$Al=27$	27,1	(Mallet, 1880)
[660] Кремний	$Si=28$	28,4	(Thorpe, Young, 1887)
Фосфор	$P=31$	31,0	(V. d. Plaats, 1885)
Сера	$S=32$	32,06	(Stas)
Хлор	$Cl=35,5$	35,45	(Stas)
Калий	$K=39$	39,13	(Stas)
Кальций	$Ca=40$	40,0	(Dumas)
Скандий	$Sc=44$	44,0	(Nilson, 1880)
Титан	$Ti=48$	48,1	(Thorpe, 1885)
Ванадий	$V=51$	51,2	(Roscoe, 1868)
Хром	$Cr=52$	52,1	(Rawson, 1889)
Марганец	$Mn=55$	55,1	(Marignac, 1884)
Железо	$Fe=56$	56,0	(Dumas)
Кобальт	$Co=58,5$	58,9	(Zimmermann, 1886)
Никкель	$Ni=59$	59,4	(Winkler, 1867)
Медь	$Cu=63$	63,5	(Shaw, 1887)
Цинк	$Zn=65$	65,3	(Marignac, 1884)
Галлий	$Ga=70$	69,9	(Boisbaudran, 1878)
Германий	$Ge=72$	72,3	(Winkler, 1886)

Название элемента	Принимая H = 1, числа приближен- ные	Принимая O = 16, числа наиболее ныне достоверные	
Мышьяк	As = 75	75,0	(Dumas)
Селен	Se = 79	79,0	(Pettersson, 1876)
Бром	Br = 80	79,96	(Stas)
Рубидий	Rb = 85	85,5	(Godeffroy, 1875)
Стронций	Sr = 87	87,6	(Dumas)
Иттрий	Y = 89	89,0	(Cleve, 1883)
Цирконий	Zr = 90	90,6	(Bailey, 1889)
Ниобий	Nb = 94	94,3	(Marignac, 1865)
Молибден	Mo = 96	96,1	(v. d. Pforden, 1883)
Рутений	Ru = 102	101,7	(Joly, 1889)
Родий	Rh = 103	102,7	(Seubert, 1891)
Палладий	Pd = 106	105,9	(Rayleigh, Lamb, 1892)
Серебро	Ag = 108	107,94	(Stas, 1860—err) [⊙]
Кадмий	Cd = 112	111,8	(Pahridge, 1891)
Индий	In = 113	113,6	(Winkler, 1867)
Олово	Sn = 119	119,1	(Classen, Bougarts, 1888)
Сурьма	Sb = 120	120,4	(Schneider, 1880)
Теллур	Te = 125	125,1	(Brauner, 1883) [⊙]
Иод	I = 127	126,9	(Stas)
Цезий	Cs = 132	132,7	(Godeffroy, 1876)
Барий	Ba = 137	137,1	(Marignac, 1858)
Лантан	La = 138	138,2	(Brauner, 1882)
Церий	Ce = 140	140,2	(Brauner, 1885)
Дидим	Di = 142	142,1	(Cleve, 1883)
Иттербий	Yb = 173	173,2	(Nilson, 1880)
Тантал	Ta = 182	182,7	(Marignac, 1865)
Вольфрам	W = 184	184,0	(Waddel, 1886)
Осмий	Os = 191	191,6	(Seubert, 1888)
Иридий	Ir = 193	193,3	(Joly, 1890)
Платина	Pt = 195	196	(Dittmar and M'Arthur, 1887)
Золото	Au = 197	197,6	(Mallet, 1889)
Ртуть	Hg = 200	200,5	(Erdmann u. Marchand, 1844)
Таллий	Tl = 204	204,1	(Crookes, 1873)
Свинец	Pb = 206	206,9	(Stas)
Висмут	Bi = 208	208,9	(Classen, 1890)
Торий	Th = 232	232,4	(Krüss, Nilson, 1887)
Уран	U = 239	239,3	(Zimmermann, 1866)

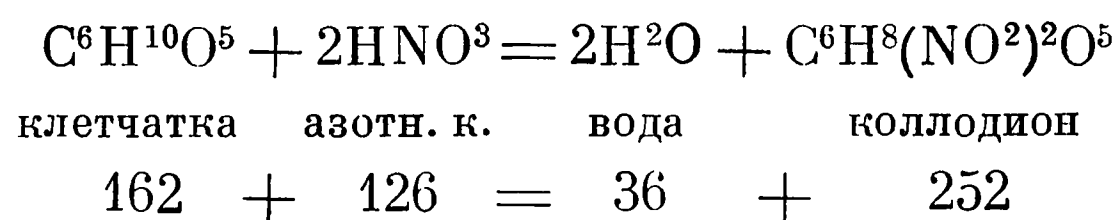
Тот внутренний смысл, который открывается в отношениях между этими весами атомов и свойствами элементов, изложен в статье «Периодический закон», ⁹ а здесь мы укажем только на практический способ пользования весами атомов, когда даны химические формулы и уравнения. А так как в обычной практике точность определений и всяких весовых отношений ограничена множеством обстоятельств, то пользоваться следует только цифрами 1-го столбца (где $H=1$).

Если дана химическая формула сложного тела, то состав его легко находится по пропорции, подставив соответственные веса атомов. Например, спрашивается: сколько меди содержится в 35 пудах синего купороса, если его состав $CuSO^4 \cdot 5H^2O$? Состав этот $= CuSH^{10}O^9$, след. здесь:

Меди	$Cu = 63$
Серы	$S = 32$
Водорода. .	$H^{10} = 10$
Кислорода .	$O^9 = 114$
Сумма . . .	249.

След. в 249 ч. синего купороса 63 ч. меди, а потому по пропорции: $249 : 63 = 35 : x$, находим, что в 35 пудах содержится 8, 85 пуд. меди.

Когда дано химическое равенство, выраженное формулами, поступают также. Например, спрашивается: сколько коллодионного хлопка получится при действии азотной кислоты из клетчатки $C^6H^{10}O^5$, если состав коллодиона есть $C^6H^8(NO^2)^2O^5$? Превращение выражается равенством:



Следовательно 162 весовых ч. клетчатки соответствуют 252 в. ч. коллодиона, если никакие посторонние превращения и вещества (например, влажность и посторонние вещества взвешиваемой клетчатки или коллодиона) не нарушают правильного отношения.

Таким образом, веса атомов, представляя особый самостоятельный интерес естественной философии, имеют прямое практическое значение, как орудие или прием для краткого выражения всяких химических отношений. Притом способ этот международен и всюду одинаково понимается.

Д. Менделеев.

(Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона, т. VII, полутом 14, СПб., 1892, стр. 658—660)

2d

ЭЛЕМЕНТЫ (ХИМИЧЕСКИЕ)

[632] Громадное разнообразие явлений и веществ природы, при ее изучении, мысль человеческая всегда стремилась упростить при помощи допущения если не полного единства основных элементов (Демокрит, Эпикур), то по крайней мере при помощи небольшого числа элементов, образующих все разнообразие веществ. В древности нередко доходили даже до того, что ради подобного стремления перемешивали в одно целое явления с веществами: так, между пресловутыми элементами древности, представляющими вещества, содержались такие элементы, каковы земля, вода и воздух, т. е. тела твердые, жидкие и газообразные вещества; считали элементом и огонь, который по существу можно было бы относить к воздуху и который скорей должно признавать явлением, совершающимся с воздухообразным веществом. Первая древняя концепция о 4 элементах представляется весьма несовершенною уже по одному тому, что вода может переходить, с одной стороны, в твердый лед, составляющий в полярных странах прямо землю или почву, а с другой стороны, легко переходит в невидимый упругий пар, т. е. становится подобною воздуху, и этот переход может быть обратным, что нарушает самое существо представлений о коренном различии 4-х указанных.

элементов природы. Известно, что алхимики и последователи учения о флогистоне постепенно, с одной стороны, увеличивали число признаваемых элементов природы, а с другой стороны, стремились уменьшить это число, как видно из попыток признать за философским камнем свойство превращать всякие вещества друг в друга. Когда Лавуазье в последней половине XVIII столетия показал закон вечности вещества, он вместе с тем должен был признать и существование многих элементов, друг в друга не превращающихся, но могущих между собою сочетаться в разных пропорциях для образования множества видимых веществ. Такие сравнительно немногие элементы, друг в друга не превращающиеся, он назвал простыми телами, представителями которых служили, с одной стороны, общеизвестные металлы, а с другой — такие им признанные за простые тела газы, как кислород, водород и азот. Хотя во времена Лавуазье понятие о химических элементах и простых телах в некотором смысле отождествлялось, но [633] явное усовершенствование всей концепции резко выразилось в строгом различении веществ от явлений, им свойственных, с ними совершающихся и им принадлежащих: огонь уже нельзя было ставить в одну категорию с водою и воздухом, и для понимания явлений стало неизбежным признавать виды движений, определяющих сущность явлений. Такое мировоззрение, строго различающее вещества от явлений, проводится и во всем современном естествознании, хотя при динамическом представлении о природе вещества можно было бы допустить смешение явлений и веществ в одну категорию основных понятий природы. Общеизвестно, что даже до наших дней с некоторыми видоизменениями проникли подобные динамические представления в современную науку, например, в пресловутом учении об энергетике, определяющей всю видимую природу, а еще резче в спиритических представлениях. Однако твердость господствующего представления о глубоком различии веществ и явлений вытекает из такой совокупности современных сведений, что она не может нисколько поколебаться возвратом небольшой доли ученых к древнему динамизму, стремившемуся и вещество представить, как известную форму явлений, а потому

поныне должно признавать вещества (массы) и явления (движения) совершенно отдельными, самостоятельными категориями, как пространство и время, до понимания сущности которых мысль наша еще не может достигать, но без признания которых не может обходиться. Мы еще далеко не понимаем причины тяготения, а при помощи его понимается множество явлений; еще и поныне совершенно не ясно, действует ли тяготение при помощи промежуточной среды, или само по себе составляет основную силу, влияющую на расстояниях. Успехи в понимании природы зависят, таким образом, вовсе не от сведения к окончательному пониманию «начала всех начал», а от сведения великого разнообразия ощущаемых веществ и явлений к небольшому количеству признанных, хотя бы друг с другом ничем не связанных основных понятий, к каким и должно причислить признаваемые элементы. Вещество признается при этом проще всего результатом сочетаний вещественных же элементов, а явления — как результат движений, свойственных этим элементам или их совокупности. Под этим углом зрения создалось представление не только о различии явлений от веществ, но и различение простых тел от элементов, так как понятие о простом теле отвечает представлению о невозможности превращения некоторых тел в какие-либо другие, понятие же об элементах определяется требованием уменьшения числа веществ, объясняющих все их разнообразие. В статьях «Периодическая законность» и «Вещество» ⁹ не только рассмотрено понятие об атомах, но и в достаточной мере освещено различие между понятиями о простых телах в химическом смысле и элементах, а потому, не возвращаясь к этим предметам, ограничимся рассмотрением элементов, признаваемых современной химиею.

С исторической точки зрения бесполезно отличить при этом от общеизвестных и совершенно несомненных химических элементов так называемые «редкие» элементы, представителями которых должно считать, сверх церия, лантана, иттрия и тория, обладающих несомненною самостоятельностью, еще и ряд таких элементов, как диципий, европий, иттербий и т. п., самобытность которых еще нельзя считать вполне установленной, а потому лучше об них в настоящее

время умолчать, заметив при этом, что название редких элементов, укоренившееся за названными элементами, еще в большей мере можно было бы приписывать таким элементам, как аргон, гелий, радий и т. п. из числа вновь открытых простых тел, так как эти последние сравнительно с вышеуказанными представляют действительно редкости природы, т. е. встречаются в чрезвычайно малых количествах. Как действительно редкие аргон, радий, цезий и т. п., так и те церитовые и гадолининовые элементы, которые обыкновенно носят название «редких», открыты и признаны самостоятельными гораздо позднее обычных металлических и неметаллических элементов уже по той причине, что или материалы, служащие для извлечения, встречаются лишь в немногих местностях, или отделение и очищение — по малости содержания — представляет большие трудности для установления самобытных свойств, отличающих каждый элемент от всех других. Не входя во все исторические подробности, сюда относящиеся, мы должны, однако, коснуться редких элементов по трем причинам: во-первых, потому, что об этих элементах или не говорено, или говорено мало в предшествующих томах Энци. Словаря; во-вторых, потому, что они значительно дополняют общие сведения о периодической законности элементов, и, в-третьих, еще потому, что сведения, до них относящиеся, могут, по нашему мнению, содействовать выяснению отношений между веществами и явлениями природы, так как для понимания множества явлений природы необходимо прибегнуть к представлению о так называемом мировом или световом эфире, который должно считать во всяком случае веществом весомым, а потому долженствующим занять свое место в системе элементов и в некотором отношении напоминающем свойства гелия, аргона и т. п. элементов. Понятие о световом или всемирном эфире предложено первоначально исключительно для объяснений световых явлений, которые, как известно, понимаются с большею простотой как результаты колебаний светового эфира. Впоследствии, однако, тем же эфиром, распространенным во всем пространстве вселенной, стали объяснять не только электрические явления, но и самое тяготение; на основании этого световому эфиру

должно приписать великое значение в природе, а так как его нельзя не признать веществом весомым, то к нему должны относиться все те понятия, которые прилагаются вообще к веществу и в том числе к его химическим отношениям. А так [634] как вещество это в то же время должно признать не только распространенным всюду в небесном пространстве (для понимания прохождения света от звезд), но и проникающим все другие вещества, и в то же время веществу эфира должно приписать отсутствие способности к химическому реагированию и вообще к какому-нибудь чисто химическому сгущению, то упомянутые выше гелий и аргон, именно и характеризующиеся таким же свойством, т. е. отсутствием реагирования с другими веществами, представляют в этом последнем отношении некоторое подобие эфира *. Радий же в своих соединениях обладает способностью испускать едва видимый свет, действующий, однако, вполне явственно на фотографические пластинки, и в то же время способен содействовать разряду электричества и даже заражает этой способностью все вещества, с ним соприкасающиеся, на основании чего он и был открыт супругами Кюри в той урановой смоляной руде, для которой г. Беккерелем и была открыта так называемая радиоактивность, зависящая несомненно от присутствия в этой руде радия. Не входя в подробности, сюда относящиеся**, замечу только, что

* Об этом подобии между аргоном, гелием и веществом мирового эфира я особо писал в статье под названием «Попытка химического понимания мирового эфира» в журнале «Вестник и библиотека самообразования» ©, в первых 4 №№ 1903 г. Статья эта переведена на немецкий язык в журнале «Prometeus» 1903 г. г. Tschulok и на английский язык г. Каменским под названием A chemical Conception of the ether (Longmans, Green and Co, Лондон, 1904). Считаю не излишним заметить, что немецкий перевод полон, а в английском переводе издателями упущены вступительные общефилософские понятия об основном различии веществ (массы), сил (энергии) и духа. Такое упущение лишает всю статью того реального значения, которое я хотел ей придать, стараясь ввести эфир в систему элементов.

** Некоторые подробности, относящиеся до радиоактивных веществ и до самого радия, желающие могут найти в седьмом издании (1903 г.) моего сочинения «Основы химии», стр. 675. © После того времени, когда опубликовано упомянутое издание, явилось еще несколько новейших исследований о радиации, но они

весовое количество радия в упомянутой урановой руде до того ничтожно мало (миллиграммы на целую тонну руды), что этот элемент, в самостоятельности которого ныне едва ли можно сомневаться, представляет действительно величайшую редкость в природе, а затем укажу на то, что, несмотря на это ничтожное содержание радия, г-же Кюри удалось получить его соединение, определить его сходство с барием и найти атомный вес близким к 224, что и позволяет дополнить этим элементом период. систему элементов (см.), помещая радий во II гр. в 12 ряд, где находятся торий и уран *, руды которых и отличаются радиоактивностью. Что касается до аргона и сходных с ним гелия, неона, криптона и ксенона **, то эти простые газы, открытые преимущественно Рамзаем, выдаются из всех известных элементов той исключительною особенностью, что до сих пор, несмотря на разнообразнейшие попытки, не удалось ввести их в какие-либо соединения с другими элементами, или между собой, что выделяет их из ряда всех прочих известных элементов и заставляет дополнить периодическую систему особою, *нулевою* группою, предшествующею I, представителями которой должно считать водород, литий, натрий и т. д. Такое помещение названных элементов в новую группу вполне соответствует тому атомному весу, который

лишь в немногом дополнили прежде бывшие известными. Если что можно считать новым, то это относится к выделению гелия (Рамзай) и к спектру того же элемента (Гюйгенс) в свете, испускаемом радием, но в этом нельзя, по моему мнению, видеть чего-либо столь важного, как то полагают некоторые лица, мало ознакомленные с предметом, так как гелий можно представить поглощенным (окклюзированным) соединением радия и ничто не дает повода думать о превращении радия в гелий.

* Некоторые позднейшие исследования дают повод думать, что атомный вес радия несколько более найденного г-жей Кюри, но достоверность такого заключения мне кажется еще сомнительною для перемены прежнего заключения, сделанного г-жей Кюри.

** Сведения о свойствах и получении этих газообразных элементов из воздуха и других источников изложены в седьмом изд. «Основ химии», стр. 183 и я считаю неуместным останавливаться здесь над подробностями, к ним относящимися.

находится для этих газов на основании их плотности, признавая в частицах этих газов содержание одного атома; так, гелий должно поместить перед литием, аргон перед калием, как видно из таблицы, где помещен и радий. В нижеследующей таблице в нулевой группе, выше гелия, помещены неизвестные элементы y и x по двум причинам: во-первых, потому, что в солнечной короне, выше области свечения водорода, замечен элемент, обладающий самостоятельным спектром, а потому названный коронием, и хотя он еще неизвестен (гелий также был первоначально характеризован Круксом по самостоятельности его спектра), но ему должно приписать плотность, а потому и атомный вес, меньший, чем для водорода (короний обозначен в таблице через y); а во-вторых, потому, что нет основания думать, что система элементов ограничивается в сторону легчайших элементов водородом. Помещение элементов y и x в группе нулевой заставляет думать, что элементы, отвечающие указанным местам системы, будут в высокой мере лишены способности к химическому реагированию, что отличает, как упомянуто уже выше, и гелий, аргон и их аналогов. Такое же свойство должно приписать и веществу мирового эфира, который, сверх того, должен обладать ничтожно малою плотностью, а потому и большею скоростью движения его частиц, чтобы иметь возможность вырываться из сферы притяжения не только земной атмосферы, но и атмосфер нашего солнца и других солнц, обладающих большею массою, чем солнечная. Исследование о двойных звездах показывает, что масса известных звезд или не превосходит солнечную, или более ее до 32 раз, а потому должно допустить, приписав веществу эфира свойства газов, на основании кинетической их теории, что плотность эфира гораздо менее водорода, и чтобы эфир мог вырываться из сферы притяжения звезд, в 50 раз превосходящих по массе солнце, он должен обладать, уподобляясь аргону и гелию, атомным весом не более 0,000 000 000 053 (а плотностью по водороду — вдвое более, как доказывается [636] в выше цитированной моей статье «О мировом эфире»). Уже одна ничтожная малость этой величины достаточна для понимания как того, что нет близкой надежды уединить вещество светового эфира, так и того, что он про-

[635]

Ряды	Группа нулевая	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV
0	х				
1	у	Водород H = 1,008			
2	Гелий He = 4,0	Литий Li = 7,03	Бериллий Be = 9,1	Бор B = 11,0	Углерод C = 12,0
3	Неон Ne = 19,9	Натрий Na = 23,05	Магний Mg = 24,1	Алюминий Al = 27,0	Кремний Si = 28,4
4	Аргон Ar = 38	Калий K = 39,1	Кальций Ca = 40,1	Скандий Sc = 44,1	Титан Ti = 48,1
5		Медь Cu = 63,6	Цинк Zn = 65,4	Галлий Ga = 70,0	Германий Ge = 72,3
6	Криптон Kr = 81,8	Рубидий Rb = 85,4	Стронций Sr = 87,6	Иттрий Y = 89,0	Циркон Zr = 90,6
7		Серебро Ag = 107,9	Кадмий Cd = 112,4	Индий In = 114,0	Олово Sn = 119,0
8	Ксенон Xe = 128	Цезий Cs = 132,9	Барий Ba = 137,4	Лантан La = 139	Церий Ce = 140
9		—	—	—	—
10	—	—	—	Иттербий Yb = 173	—
11		Золото Au = 197,2	Ртуть Hg = 200,0	Таллий Tl = 204,1	Свинец Pb = 206,9
12	—	—	Радий Ra = 224	—	Торий Th = 232

Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII
Азот N = 14,04	Кислород O = 16,0	Фтор F = 19,0	
Фосфор P = 31,0	Сера S = 32,06	Хлор Cl = 35,45	
Ванадий V = 51,4	Хром Cr = 52,1	Марганец Mn = 55,0	Железо Кобальт Никкель Fe = 55,9 Co = 59 Ni = 59 (Cu)
Мышьяк As = 75,0	Селен Se = 79	Бром Br = 79,95	
Ниобий Nb = 94,0	Молибден Mo = 96,0	—	Рутений Родий Палладий Ru = 101,7 Rh = 103,0 Pd = 106,5 (Ag)
Сурьма Sb = 120,0	Теллур Te = 127	од J = 127	
—	—	—	— — — (—)
—	—	—	
Тантал Ta = 183	Вольфрам W = 184	—	Осмий Иридий Платина Os = 191 Ir = 193 Pt = 194,9 (Au)
Висмут Bi = 208	—	—	
—	Уран U = 239	—	

нищает все вещества и только в некоторой мере сжимается или собирается около весомых веществ, более или менее физико-механически, сгущаясь в наибольшей мере при таких громадных массах, как солнечная или звездная *.

Предшествующие соображения, касающиеся мирового эфира, связаны выше с понятием о периодической законности элементов главным образом по той причине, что такие неожиданные открытия, как радия и аналогов аргона, оказались в полном согласии с периодичностью химических элементов, и это согласие придает некоторую реальность самому представлению о мировом эфире, который необходимо принять по целой совокупности сведений о веществах и явлениях природы; но я при этом не упущу заметить, что понятие о химических элементах теснейшим образом связано с общепринятыми учениями Галилея и Ньютона о массе и весомости вещества и с учением Лавуазье о вечности вещества, представление же об эфире вызывается исключительно изучением явлений и потребностью свести их к простейшим представлениям. В числе этих последних долгое время удерживалось представление о существовании невесомых веществ (например, флогистона, световой материи, вещества положительного и отрицательного электричества, теплорода и т. п.), но мало-помалу оно исчезало и ныне можно с уверенностью утверждать, что световой эфир, если он реален, весом, хотя и не взвешиваем, подобно тому, как нельзя взвешивать воздух среди воздуха, или воду в воде. Изъять же из пространства эфир доныне нельзя, потому что эфир везде и все пронизает, по громадной легкости и быстроте движения (проницаемости своих частиц). Поэтому доныне такие понятия, как о мировом эфире, остаются абстрактными или умственной концепцией, подобною той, которая ведет и к самому учению

* Примечательно то обстоятельство, что все накаленные, самосветящиеся небесные тела оказываются по своей массе громадными сравнительно с более холодными землею или луною и, быть может, это связано со всеобщим распространением эфира и с его сгущением около громадных масс солнца и звезд. Примечательно также, что атомные массы радия, как тория и урана, очень велики по отношению к другим элементам.

о немногих самостоятельных химических элементах, из коих слагаются все вещества природы. Отсюда следует тот вывод, противоречащий широко распространенной ошибке, что естествознание в своих коренных основах составляет область, проникнутую идеализмом, хотя в своих исходных точках характеризуется кажущимся, всеобъемлющим материализмом. По этой причине, а также потому, что непонятное всегда останется, хотя многое и поймется, я полагаю, что повторяющиеся нападки на признание многих химических элементов (вместо единой материи) нельзя считать чем-либо иным, как повторением попыток отыскать «начало всех начал».

Д. Менделеев.

*(Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона,
т. XL, полутом 80, СПб., 1904, стр. 632—636)*

Е

ФРАГМЕНТЫ

{О ПРОВЕРКЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА НА ПРАКТИКЕ}

ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»

(июль 1905 г.)

1e

{ОБ АТОМНОМ ВЕСЕ БЕРИЛЛИЯ И ЕГО МЕСТЕ В СИСТЕМЕ}

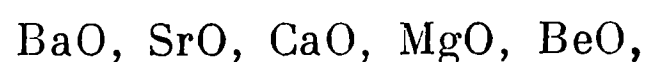
Из дополнений к главе 14

Эквивалентность и теплоемкость металлов.

Магний, кальций, стронций, барий и бериллий

. . . [608] [397] *Бериллий* мы относим к разряду двуатомных щелочно-земельных металлов, то есть придаем его окиси формулу BeO , а не считаем трехатомным ($\text{Be} = 13,5$, гл. 7 доп. 216), как предложено и защищалось многими. Верный атомный состав окиси бериллия придал раньше всех русский исследователь соединений этого металла, *Авдеев* (1819),⁹ который сличил соединения глидия с соединениями магния и устранил господствовавшее мнение о сходстве состава окиси глидия с окисью алюминия, доказавши для этого, что серпоглициновая соль представляет больше сходства с серномагнезиальной солью, чем с серпоглиноземною солью. Особенно важно было то обстоятельство, что аналоги глинозема дают квасцы, а окись бериллия, хотя и есть слабое основание, легко, как магнезия, дающее основные и двойные соли, однако, настоящих квасцов не образует. Установление периодической системы элементов (1869), рассматриваемой в главе 15-ой, тотчас же показало, что взгляд *Авдеева* отвечает действительности, то есть что бериллий двуатомен, а потому заставило отвергнуть трехатомность бериллия. Это научное разноречие вызвало в 70-х и начале 80-х годов обширный ряд исследований, касавшихся описываемого элемента, и окончилось после того, как проф. Браунер показал, что главные химические и физические свойства бериллия и его соединений составляют периодическую функцию атомного веса $\text{Be} = 9,1$, а не $\text{Be} = 13,6$ и особенно после того как — вслед за этим — Нильсон и Петерсон, — одни из главных защитников трехатомности бериллия, определив плотность пара BeCl_2 ($= 40$, гл. 7, доп. 216), доставили опытное доказательство в пользу двуатомности бериллия и, громко высказав это, показали, что в науке истина, даже при разноречиях, одинаково дорога всем, хотя бы сперва и отрицалась тем, кто ее утвердил (см. также доп. 373).⁹

Окись глиция, подобно окиси алюминия, осаждается из раствора своих солей щелочами в виде студенистого осадка водной окиси, BeH^2O^2 , растворимой в избытке едкого кали и натра, как глинозем. Эта реакция может служить и для отличия, и для отделения BeO от глинозема, потому что разбавленный водою щелочной раствор при кипячении выделяет водную окись бериллия, а не выделяет глинозема. Растворимость окиси бериллия в щелочах явно указывает уже на слабые ее основные свойства и как будто выделяет эту окись из ряда щелочных земель. Но, сопоставляя по уменьшающемуся атомному весу окислы вышеописанных щелочноземельных металлов, мы имеем ряд:



в котором последовательно и явно уменьшаются основные свойства и уменьшается растворимость окиси, до того, что, если бы мы не знали вовсе окиси бериллия, должно было бы ждать на ее место окиси нерастворимой в воде и именно со слабейшими основными свойствами.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 608)

2e

**{ОТКРЫТИЕ ГАЛЛИЯ И СКАНДИЯ. ОБ АТОМНОМ ВЕСЕ ИНДИЯ.
О МЕСТЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ}**

Из главы семнадцатой

Бор, алюминий и сходные с ним металлы III группы

...[283] По периодической системе элементов, магнию отвечают во II-й группе сходные с ним Zn , Cd и Hg . Так и в III-й группе, куда принадлежит алюминий, ему соответствуют его аналоги *галлий, индий и талий*. Все три встречаются в природе столь малыми количествами и так редко, что только приемами спектральных исследований была возможность их открыть. Это уже показывает, что они отчасти летучи, как и следует ждать по свойству их ближайших соседей, столь летучих Zn , Cd и Hg . Подобно им, в Ga , In и Tl плотность металлов, разлагаемость соединений и т. п. возрастает по мере увеличения атомного веса. Но здесь есть особенность, во

II-й группе не находящаяся. Там, [284] с возрастанием атомного веса, Mg, Zn, Cd, Hg, легкоплавкость увеличивается, самый тяжелый металл — ртуть — даже жидкость. Здесь иначе. А чтобы понять это, достаточно обратить внимание на элементы дальнейших групп нечетных рядов, напр. на V группу, где P, As, Sb, или на VI, где S, Se, Te, а также на VII, где знакомые нам Cl, Br, I. У них всех, с возрастанием атомного веса — легкоплавкость убывает; для них члены высшего ряда, или простые тела большего атомного веса плавятся труднее, чем более легкие. Простые тела нечетных рядов III группы: Al, Ga, In, Tl, составляя переход от II-й группы к следующим, представляют как бы промежуточное явление. Здесь легкоплавче всех средний металл — галлий [458], плавящийся от теплоты руки: индий и таллий, не говоря уже об алюминии, плавятся при гораздо высших температурах.

За цинком (II группы), имеющим атомный вес 65, в III группе должно ждать элемента с атомным весом около 69. Он будет в группе Al и, следовательно, даст R^2O^3 , RCl^3 , $R^2(SO^4)^3$, квасцы и т. п. соединения, сходные с глиноземными. Его окись должна легче восстанавливаться в металл, чем глинозем, подобно тому, как ZnO восстанавливается легче MgO. Окись R^2O^3 должна иметь слабые, но ясно выраженные основные свойства, как у глинозема. Металл, восстановленный из соединений, должен иметь объем атома больший, чем у Zn, потому что в 5 ряду, идя от Zn к Br, объем возрастает. А так как объем $Zn=9,2$, $As=13$, то для нашего металла должно ждать объема, близкого к 12. Это видно из того еще, что объем $Al=11$, $In=14$, а наш металл в III-й группе помещается между Al и In. Если объем $=11,5$, то при атомном весе около 69 плотность будет близка к 5,9. Большая летучесть Zn, чем Mg, дает право думать, что искомый металл будет летучее Al, а потому можно было надеяться открыть его путем спектральных исследований и т. д.

Такие свойства указаны были мною для аналога алюминия в 1871 году и я предварительно назвал его (см. гл. 15) *экаалюминием*. В 1875 году Лекок де-Буабодран, много работавший над спектральными исследованиями, в пиринейской цинковой обманке (из Пьер-

рефита) нашел новый металл. Он указал его особенность и отличие от цинка, кадмия, индия и др. спутников цинка при помощи спектроскопических исследований и получил в отдельности только несколько долей сантиграмма. Указаны были только немногие реакции, например, что углебаритовая-соль осаждает новую окись из солей (глинозем, как известно, также осаждается). Открытый металл Лекок де-Буабодран назвал *галлием*. Так как от экаалюминия и должно было ждать таких же свойств, какие наблюдаются над галлием, то я это тогда же указал в записках парижской академии наук. Все дальнейшие наблюдения Лекок де-Буабодрана подтвердили тождество свойств галлия с указанными свойствами экаалюминия. Началом служило то, что тотчас вслед затем были получены аммиачно-галлиевые квасцы, а наиболее веским доказательством послужило то обстоятельство, что плотность галлия сперва была найдена (4,7) иная, чем вышеуказанная, а потом, когда металл был тщательно очищен от натрия (служившего сперва восстановителем), она оказалась как раз такою (5,9), какую должно было ждать для аналога алюминия — экаалюминия или галлия. Всего же важнее было то, что эквивалент (23,3) и атомный вес (70,0), установленный теплоемкостью (0,08), оказались по опыту такими, каких надо было ждать. Этим подтвердилась общность и применимость периодической системы элементов. Должно заметить, что до нея не имелось никаких способов не только предузнавать свойства, но даже и предсказывать существование неоткрытых элементов [459].

Гораздо лучше исследован следующий элемент алюминиевой группы, *индий* In, находящийся в малых количествах в некоторых цинковых рудах. Открыт он (1863) Рейхом и Рихтером (изучен подробнее Винклером) во фрейбергских цинковых [285] рудах и получил свое наименование по тому, что придает пламени газовой горелки голубое окрашивание, зависящее от свойственной ему индиго-восиней спектральной черты (длина волны 451 мил. мм.) Эквивалентность (см. гл. 15, дополнение 411), теплоемкость и др. свойства металла утвердили атомный вес $\text{In} = 114$ и состав окиси In_2O_3 [460]. . .

Галлий, индий и талий принадлежат к нечетным рядам, а в III группе должно ждать сверх того элементов четных рядов, отвечающих Ca, Sr, Ba, из II группы. Элементы эти должны в окислах R^2O^3 быть основаниями более резкими, чем глинозем, подобно тому, как Ca, Sr, Ba дают основания более энергические, чем Mg, Zn, Cd. Такими элементами представляются *скандий*, *иттрий* и *лантан*, имеющие атомные веса большие, чем Ca, Sr и Ba:

$$\begin{array}{lll} \text{II Ca} = 40,1 & \text{Sr} = 87,6 & \text{Ba} = 137,4 \\ \text{III Sc} = 44,1 & \text{Y} = 89,0 & \text{La} = 139,0, \end{array}$$

и дающие обычные окислы, состава R^2O^3 , и во всех прочих отношениях подчиняющиеся периодической группировке элементов. В природе они сопровождаются целым рядом других элементов, из которых *церий* Ce=140 и *торий* Th=232 следует относить к IV группе, но у всех них столь многих общих признаков, что из них давно образовалась особая группа *элементов редких земель*, названная так по причине сравнительной редкости в природе минералов, из которых извлекают эти элементы, и того обстоятельства, что их солеобразные окислы состава R^2O^3 и RO^2 по виду сходны с такими землями, как CaO и Al^2O^3 . Из них, кроме 5-ти упомянутых выше (Sc, Y, La, Ce и Th) элементов, находящихся свое соответственное место в периодической системе, более всего известны: *иттербий* Yb=173, которому, по-видимому, хорошо соответствует место в III группе в 10 ряду, и затем празеодим Pr=141 и неодим Nd=144, одному из которых, по-видимому, можно дать место в V группе 8-го ряда. Прочие же элементы, отвечающие редким землям, едва ли известны в чистом виде, и если их основным окислам придать, как окислам Sc, Y и La, состав R^2O^3 , то они не вмещаются в III группу. Мне кажется, что для уверенного суждения об этих элементах еще должно ждать новых более полных исследований. При первоначальном ознакомлении с элементами можно ограничиться лишь одним упоминанием о существовании ряда элементов редких земель, потому что они не вводят каких-либо особо новых понятий в нашу науку, во многом представляют

еще ряды недостаточно выясненных вопросов (особенно в отношении к чистоте получаемых препаратов, иногда очень малодоступных — по редкости в природе) и имеют лишь малое (для ярко-светящихся сеток накаливания в газовых, спиртовых и т. п. лампах) практическое приложение. По этой причине элементы эти кратко описываются лишь в особом [462] дополнении к этой книге. Большой знаток этих элементов, профессор Пражского Университета *Б. Ф. Браунер* для этой книги, по моей личной просьбе, особо описал их, и я счастлив, имея возможность украсить свою книгу его краткою, но обстоятельнейшею статьею, относящеюся к металлам редких земель, причем церий описан вместе с другими, хотя он, как и торий, несомненно относится к IV группе.

Из дополнений к главе 17

... [643] [458] Легкоплавкость среднего металла видна в IV группе нечетных рядов, где Sn легкоплавче остальных. Как от Sn в обе стороны повышается температура плавления (Si очень тугоплавок, Ge 900°, Sn 232°, Pb 328°), так и в III группе, исходя от Ga, потому что In плавится 176° труднее Ga, но легче Tl (294°), также и Al плавится труднее Ga.

[459] Спектр галлия характеризуется блестящею фиолетовою линиею, имеющею длину волны = 417 миллионных долей миллиметра. Металл выделяется из раствора, содержащего смесь многих металлов, находящихся в обманке, на основании того, что осаждается угленатровою солью в первых порциях, дает сернокислую соль, легко при кипячении превращающуюся в основную соль, мало растворимую в воде; и затем на основании того, что из растворов выделяется гальваническим током в виде металла. Плавится при +30° и расплавленный долго остается жидким. Трудно окисляется, с HCl и KNO выделяет водород, легко дает, как слабое основание (как глинозем и окись индия), основные соли, гидрат растворим в растворе едкого кали и немного в едком аммиаке. Галлий дает летучие GaCl³ и GaCl² (Нильсон и Петерсон).

[460] Плотность пара InCl³ (доп. 450), определенная Нильсоном и Петерсоном, подтверждает принятый для него атомный вес.

[644] Индий отделяется от цинка и кадмия, вместе с которыми он встречается, на основании того, что его водная окись нерастворима в аммиаке, что растворы его солей с цинком выделяют индий (оттого индий в кислотах растворяется после цинка), что они дают с H²S осадок даже в кислой жидкости. Металлический индий серого цвета, имеет уд. вес 7,42, плавится при 155°, на воздухе не окисляется,

а при накаливании дает сперва черную недоокись In^4O^3 , потом испаряется и дает бурую окись In^2O^3 , соли которой InX^3 образуются и при прямом действии металла на кислоты, причем выделяется водород. Едкие щелочи на индий не действуют, из чего очевидно, что он менее алюминия способен давать щелочные соединения, но, однако, растворы солей индия образуют с KHO и NaHO бесцветный осадок гидрата окиси, растворимый в избытке щелочи, как и гидраты алюминия и цинка. Соли его не кристаллизуются. Нильсон и Петерсон (1889) при действии HCl на In получили кристаллический летучий InCl^2 , а при действии на него In сверх того InCl ...

[462] ЭЛЕМЕНТЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Проф. Богуслава Браунера[©]

...[651] Что касается систематики элементов редких земель и их места в периодической системе, то в настоящее время можно с уверенностью считать, что скандий, иттрий и лантан стоят в четных рядах третьей группы, как это и следует из атомных весов и объема их окисей:

Место:	III—4	III—6	III—8
Элемент:	Sc	Y	La
Атомный вес:	44	89	139
Объем R^2O^3 :	35	45	50

Прочие элементы редких земель образуют, вероятно, междупериодическую группу или узел в системе, где они следуют друг за другом по величине атомных весов

Скандий. $\text{Sc}=44,1$ (Нильсон). Открытие этого элемента Нильсоном в 1879 году особенно интересно потому, что не только его существование, но и свойства, как его, так и его соединений, были предугаданы Менделеевым в 1871 году для экбора, которого не доставало в системе. Это предсказание подтвердилось блестящим образом, так как был найден предсказанный атомный вес 44, предсказанный удельный вес окиси 3,5 (найден 3,8), состав и слабый основной характер его окиси $\text{Eb}^2\text{O}^3=\text{Sc}^2\text{O}^3$, отличное от квасцов строение его двойной соли с серноокислым калием и ряд других свойств и реакций, которые относятся к нему, как к низшему атомному аналогу иттрия. Окись Sc^2O^3 — белый, в кислотах медленно растворимый порошок. Его соли бесцветны, не дают спектра поглощения. Щелочи осаждают в них аморфный гидрат $\text{Sc}(\text{OH})^3$. Безводный ScCl^3 еще неизвестен. Серноокислая соль $\text{Sc}^2(\text{SO}^4)^3$ кристаллизуется с $6\text{H}^2\text{O}$. Ее двойн. соль: $3\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{Sc}^2(\text{SO}^4)^3$ нерастворима в растворе K^2SO^4 . Щавелевая кислота осаждает из растворов щавелевоокислую соль $\text{Sc}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ в виде белого мелко кристаллического осадка. Спектр искры хлористого соединения дает более 100 линий,

часть которых очень блестяща. Чистые препараты скандия чрезвычайно редки, так как 3—4 килограмма гадолинита или иттротитанита дают только около 1 grm. окиси скандия (Клеве).

...[656] Что касается места группы элементов редких земель, которая начинается с Ce=140 и кончается Yb=173, в периодической системе, то элементы эти, кроме церия, трудно поместить в периодическую систему в том виде, как она до сих пор существовала. Браунер (Журн. Русск. Физ. Хим. Общества, 1902, XXXIV, 142—153) ☉ высказал предположение, что подобно тому, как в восьмой группе по четыре элемента занимают одно место в системе, так и приведенные элементы редких земель составляют в системе узел или пояс и стоят на месте IV—8, на котором до сих пор стоял один церий; потому Браунер предлагает в периодической системе элементов прямо переходить в 8-м ряде от Ce etc. к Ta, а именно 8-ой ряд считать: ☉

Группы:	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Ряд 8	He 128	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce etc	Ta 182	W 184	190	Os 191	Ir 193	Pt 195,
					140—178.						

где: Ce etc = Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Ho Er Tu Yb
 • 140—178 = 140,2 141 144 150,3 151,8 157,2 159,2 165? 166? 171? 173.

Ранее того в 1881 г. Браунер заметил, что в ряде La, Ce, Pr, Nd, Eu и Sm, кроме последовательного возрастания атомного веса, есть признаки соответствия группам, начиная с III до VIII, если считать высшие степени окисления La^2O^3 , CeO^2 , Pr^2O^5 и т. д. Но так как ожидавшиеся Pr^2O^5 , NdO^3 и т. д. не получены, то такое представление должно было оставить. Однако при этом не излишне заметить, во-первых, что высшие окислы Pr^2O^4 и Nd^2O^4 не имеют свойств перекисей, а все же настоящих солей не дают (Браунер), а во-вторых, что водородные соединения CeH^4 , PrH^3 и NdH^2 соответствуют IV, V и VI группам *...

(Прага, апрель 1905)

Богуслав Браунер

* Последовательность в изменении свойств при переходе от La к Pr, Nd, Sm видна в данных Matignon (1905) для

	LaCl ³	PrCl ³	NdCl ³	SmCl ³
Уд. веса 180/4 ⁰ . . . =	3,947	4,017	4,195	4,465
Темп. плавл. . . . =	907°	818°	785°	686°
Тепло раств. Кал. . . =	31,3	33,5	35,4	37,4.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 283—286, 643—644, 651, 656)

Зе

{ОТКРЫТИЕ ГЕРМАНИЯ}

Из главы восемнадцатой

Кремний и другие элементы IV группы

...[296] Ближайшими аналогами кремния, по периодическому закону, должны быть элементы нечетных рядов, потому что и Si, как Na, Mg, Al, находится в нечетном ряде [481].

Непосредственно за кремнием следует тот экасилиций, или *германий* $\text{Ge}=72$, которого свойства можно было предугадать (гл. 15, доп. 401) по периодическому закону ранее того (в 1871), как проф. К. Винклер (1886) во Фрейберге (Саксония) открыл этот элемент в особой серебряной руде, названной *аргиродитом* [482] Ag^6GeS^5 . Легко восстанавливаемый (водородом и углем) при накаливании окиси и выделяемый из растворов цинком, металлический германий оказался серовато-белым, кристаллизующимся (в октаэдрах), хрупким, плавящимся (под слоем расплавленной буры) около 900° , уд. веса 5,469, легко окисляемым; вес его атома 72,3, теплоемкость 0,076, как и следовало ждать для этого элемента по периодическому закону. Соответственно ему, *двуокись германия* GeO^2 есть белый порошок, обладающий уд. весом 4,703; вода, особенно кипящая, растворяет эту двуокись (на 1 ч. GeO^2 247 ч. воды при 20° , 95 ч. при 100°), приобретая явно кислую реакцию. Со щелочами она дает растворимые соли, в кислотах же мало растворима. В струе хлора металл дает *хлористый германий* GeCl^4 , кипящий при 86° , уд. вес (18°)=1,887, вода его разлагает, образуя окись. Все эти свойства германия, показывая его аналогию с кремнием и оловом, составляют прекраснейшее доказательство справедливости периодического закона.

Из дополнений к главе 18

...[666] [481] Только периодическим законом сближены между собою такие элементы, как Si, Sn и Pb в одну общую группу (IV) из нечетных рядов: 3, 7 и 11-го. Однако четырехатомность Sn и Pb была известна гораздо ранее

открытия периодического закона. Обыкновенно до того кремний относили к металлоидам, а олово и свинец к металлам.

[482] Сперва (февраль 1886 г.) недостаток материала, отсутствие спектра в пламени горелки и растворимость многих соединений германия — затрудняли исследования Винклера, который, анализируя аргиродит обычным способом, получал постоянную потерю 7% и тем был наведен на розыскание нового элемента. Присутствие As и Sb в сопровождающих минералах также затрудняло отделение нового металла. После сплавления с S и Na_2CO_3 аргиродит дает раствор сернистого металла, осаждающий, при *избытке* HCl , сернистый германий, растворимый в NH_3 и тогда от HCl осаждающийся в виде *белого* осадка, растворяющегося (или разлагающегося) водою. Сернистый германий GeS_2 после окисления азотной кислотой, высушивания и прокаливании оставляет окись GeO_2 , которая при накаливании в струе водорода дает металл.

[667] G. Kobb и др. определили спектр германия. Длины волн наиболее резких линий даны в гл. 13.

При накаливании Ge или GeS_2 в струе HCl получается летучая жидкость, кипящая при 72° , которая отвечает хлороформу германия GeHCl_3 . Водою она разлагается, образуя основную соль гидрата закиси GeO , действует в соляном растворе, как сильное восстанавливающее средство. При продолжительном нагревании с раствором NaHO — в огромном избытке (на GeHCl_3 надо около 5NaHO) вся закись переходит в раствор, который с одной стороны подобен щелочному раствору гидратов ZnO , PbO , Al_2O_3 , SiO_2 , а с другой стороны муравьино-натровой соли CHNaO_2 , так как она $=\text{CO} + \text{NaHO}$, а раствор $\text{GeO} + \text{NaHO}$, и такой раствор (Hantzsch, 1902) после обмыливания уксусноэтиловым эфиром и после осторожного действия такого количества HCl , чтобы насытить всю щелочь, дает кислый раствор GeH_2O_2 , на который можно смотреть или как на германиево-муравьиную кислоту, или как на гидрозоль (коллоидальный раствор) водной закиси германия GeOH_2O .

Voegaben (1902) показал, что, прибавляя хлористый германий к серной кислоте, действующей на цинк, можно превратить (как As и Sb) германий отчасти в летучий (газообразный) *водородистый германий*, выделяющий при накаливании металлический германий, сходно с мышьяковистым водородом (гл. 19) в виде тонкого зеркального просвечивающего слоя, серого — при отражении и красноватого — при просвечивании. Судя по реакции с серою (происходит при действии света), можно полагать, что состав газа $=\text{GeH}_4$ и реакции: $\text{GeH}_4 + \text{S}^4 = \text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$.

Сходство Ge с Si доходит до того, что при известных условиях германий дает синее, ультрамарину подобное, окрашивание, как показал Винклер и как можно было ждать на основании аналогии германия с кремнием.

Профессор Винклер выразил (Jour. f. pract. Chemie 1886, Vol. 34, pag. 182 и 183) значение периодической законности при открытии германия в сле-

дующих словах: «... es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das neue Element nichts Anderes, als das vor fünfzehn Jahren von *Mendelejeff* prognosticirte *Ekasilicium* ist». «Denn einen schlagenderen Beweis für die Richtigkeit der Lehre von der Periodicität der Elemente, als den, welchen die Verkörperung des bisher hypothetischen «*Ekasilciums*» in sich schliesst, kann es kaum geben, und er bildet in Wahrheit mehr, als die blosse Bestätigung einer kühn aufgestellten Theorie, er bedeutet eine eminente Erweiterung des chemischen Gesichtfeldes, einen mächtigen Schritt in's Reich der Erkenntniss».©

(«*Основы химии*», изд. 8, СПб., 1906, стр. 296, 666—667).

4e

{ОБ АТОМНОМ ВЕСЕ ТЕЛЛУРА}

Из дополнений к главе 20

Сера, селен и теллур

...[720] [553] ... Над *атомным весом* Те трудились многие и хотя (при $O=16$) за последние годы (1889—1902) многие (Браунер, Ментер, Chikashige, Kötner, Pellini, Gutbier и др.) нашли его от 127,3 до 127,9, в среднем 127,7, т. е. более, чем для иода (около 126,9), но Steiner (1901), анализируя летучий $(C^6H^5)_2Te$, нашел $Te=126,4$, т. е. менее, чем для иода. Мое личное мнение состоит в том, что атомные веса иода и теллура очень близки к 127 (принимая $O=16$), но который более — опытом решить трудно и можно только после новых очень тщательных исследований, и мне *кажется* более вероятным, что J немного более Те, как следует по периодическому закону, и что в иоде содержится подмесь Cl и Br, а потому его вес атома более Те. Решение этого надо оставить будущим исследованиям.

(«*Основы химии*», изд. 8, СПб., 1906, стр. 720)

5е

{ОБ АТОМНЫХ ВЕСАХ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЗОЛОТА}

*Из дополнений к главе 24***Медь, серебро и золото**

...[788] [637] По периодическому закону и аналогиям с Fe, Co, Ni, Cu, Zn, следовало ждать, что в ряде Os, Ir, Pt, Au, Hg атомные веса будут возрастать, а к тому времени (1869), когда явился периодический закон, числа Берцелиуса, Г. Розе и др. давали следующие величины атомных весов: Os=200; Ir=197; Pt=198; Au=196; Hg=200. Оправдание ожиданий периодического закона доставлено, во-первых, новыми определениями (Seubert, Ditmar and M. Arthur) атомного веса платины, который оказался близким к 195, если принять O=16 (как ныне принято по Мариньяку, Браунеру и др.), во-вторых, тем, что Зейберт доказал, что атомный вес осмия действительно меньше, чем платины, и близок к Os=191, а в-третьих, тем, что для золота, после исследований Krüss, Thorpe and Laurie, стало несомненным, что его атомный вес более, чем платины, а именно близок к 197.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 788)

F

{ВЫСТУПЛЕНИЯ ПО ВОПРОСУ О ЕДИНСТВЕ
И ПРЕВРАЩАЕМОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ
В СВЯЗИ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЗАКОНОМ}
(1886—1905 гг.)

1f

РЕФЕРАТ СООБЩЕНИЯ «О ЕДИНСТВЕ ВЕЩЕСТВА В СВЯЗИ
С ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЗАКОНОМ»

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ
Р. Ф.-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

9 января 1886 г.

[66] *Д. И. Менделеев* высказывается против применения г-м Ранцевым, как и многими другими *, периодического закона для индукции единства материи, элементы образующей. Менделеев ныне, как и при установлении периодического закона, скорее склоняется видеть в нем наведение на признание самобытной самостоятельности (индивидуальности, разнообразия) элементов, при господстве общего закона, потому что закон этот указывает на связь внешних сил с внутренними. Внутренние силы, действующие лишь на незаметно-малых расстояниях, определяют химические отношения и физические свойства тел. Масса же (вес) определяется тяготением, действующим на расстояниях всякого рода, а потому в периодическом законе должно видеть прежде всего применение закона единства сил природы. Как при этом единстве имеется несомненное разнообразие сил или различие родов движения, так и при единстве закона элементов должно признать реальное различие вещества простых тел. Если есть потребность в искании и допущении единства в сравниваемых предметах, то неизбежно должна существовать потребность искания и допущения

* Напр. Циампицианом. Бертелло в своем сочинении об алхимии (*Les origines de l'Alchimie*) также ошибочно приписывает периодическому закону стремление указывать на возможность взаимного превращения простых тел.

причин самостоятельности — иначе немислима причина различий. Опыт суживает число самостоятельств, но исключить индивидуальность невозможно, и опыт один может указывать границу разнообразия. А потому исключать одним умственным соображением существование всякого самостоятельного индивидуализма ошибочно, и следует, руководясь опытом, допустить разнообразие элементов, признавая их подчинение общему закону. В материи, как в движении и в разуме или духе, должны существовать причины различий, если есть причины единства, потому что без этого немислимы наблюдаемые разно[67]образия. Основную причину материальных различий нельзя видеть в одном движении без признания самостоятельности элементов.

(ЖРФХО, т. XVIII, вып. 1, 1886, отд. 1, стр. 66—67)

2f

ЗОЛОТО ИЗ СЕРЕБРА

[1] В то самое время, когда капиталистический и богатеющий — от кипучей деятельности — мир волнуется вопросом о золотой ваяюте, о моно- и би-металлизме, когда в Америке, как у нас, как и во всех странах, пишутся многие томы и совершаются неожиданные — даже политические — комбинации, по поводу преобладающего значения золота и падения ценности серебра, да обсуждается великое современное и будущее значение совершающегося на наших глазах изменения привычного понятия о роли серебра, в известном круге людей и понятий произошел великий переполох от того, что в С. А. Штатах доктор Эмменс (Stephen H. Emmens) весной 1897 г. выпустил, не в каком-либо ученом обществе, а под титулом особого синдиката «Argentaaurum» (сребро-золото), известие о том, что он достиг превращения серебра мексиканских долларов в настоящее золото, слитки которого приняты и оплачены, и даже указал, сколько золота сдал тогда-то и сколько в другие разы, причем представил и свидетельство нью-йоркского монетного двора, что в мексиканских долларах, взятых в дело, не содержится ощути-

тельного количества золота. Тут все так звенит золотом и серебром, так и встряхивает привычные понятия и дает возможность предвидеть столько новых эволюций (выражаясь по моде), что воспитанные на классицизме мечтатели опять стали на точку зрения алхимиков и засыпали попреками и намеками современную химию, которая и усом не повела на американское известие, как видно по тому, что из множества солидных химических журналов, [2] печатающих все свежие химические новости, огромное большинство не обратило внимания на Эмменсовское открытие, хотя нашлись химики, которым оно было очень на руку по их излюбленному представлению о «единстве материи» и о «эволюционизме вещества элементов». Мне самому, придерживающемуся — до дальнейших точных данных — иного, более обычного в науке представления, пришлось получить много писем, в которых или требовали объяснений, или прямо указывали на необходимость оставить существующие в науке представления о непревращаемости химических элементов друг в друга. Вот по этому-то поводу мне и желательно поговорить здесь об известии, полученном от Эмменса, и я, краткости ради, считаю полезным сказать сперва о том, что и как публиковал Эмменс потом о том, чего недостает в опубликованном для того, чтобы сделаться предметом подробного научного обсуждения, и наконец о том, почему для меня, как химика кажется мало вероятным превращение серебра в золото. Этого, надеюсь, будет достаточно для снятия обвинения в замалчивании «факта», противоречащего господствующим в науке воззрениям, мною защищаемым, например, в моем фарадеевском чтении 1889 г. 23 мая (4 июня) в Лондонском химическом обществе*.

I.

В 1896 г. под влиянием показаний (не опубликованных в подробностях) Эмменса о возможности превращения серебра в золото в С. А. Штатах образовался синдикат с титулом «Argentaurum». Состав синдиката мне неизвестен, но я где-то читал, что известный

* Д. Менделеев. «Два лондонских чтения», издание второе, 1895 года, стр. 39—63 ☉.

ученый Кери Ли (Carey Lea) принял в нем участие, а известно, что Кери Ли более десяти лет занимается исследованием металлического серебра и его соединений со стороны тех видоизменений, которым они подвергаются в особых условиях при выделении из растворов, и что Кери Ли и дал способ получения серебра в алло[3]тропическом видоизменении, имеющем внешний вид, напоминающий золото, но, однако, обладающем всеми основными химическими качествами серебра. ☺ Способ Кери Ли так подробно и ясно им описан, что всякому химику дана возможность поверить на опыте утверждаемое, и мы сами повторяли опыт и убедились в точности показаний этого замечательного исследователя. Тут нет в мыслях и явлениях ничего близкого к переходу серебра в золото и, с внешней стороны, найденное, при всей своей новизне, не более поразительно, чем переход от угля к графиту или алмазу или от клетчатки (например хлопка) к крахмалу, так как во всех этих случаях одна и та же материя, при внутренней перестройке, превращается в другую того же состава. Если и верно, что Кери Ли (как и др. известные ученые) фактически участвуют в «Argentaurum», то это еще не указывает на его участие в утверждении Эмменса, так как ни в одной из далее приводимых публикаций этого последнего я не видел подписи Кери Ли; все они подписаны одним Эмменсом, и, следовательно, ответственность за них лежит на нем одном, подобно тому, как это практикуется и во всех жизненных делах при образовании компаний, товариществ, обществ и синдикатов. Можно думать, что те лица, которые составили союз и вложили деньги в синдикат, назначенный для разработки утверждений Эмменса, пригласили в свою среду и ученых, пользующихся известными именами, желая дать им на проверку утверждаемое и испытываемое, но до сих пор к этой помощи не прибегли, иначе, что-нибудь было бы о том слышно или видно в печати. Итак, все, что далее говорится, относится до одного Эмменса, не касаясь Кери Ли и других ученых, хотя, быть может, они и участвуют в синдикате «Argentaurum». Это необходимо сказать вперед, так как отношение к личному свидетельству совокупности ученых очевидцев наблюдения должно быть немного иным, чем к утверждаемому одним лицом, хотя по

существу дела разность и не глубока, если не даны все и всякие подробности, позволяющие поверить с разных сторон утверждаемое. В своем изложении, для бóльшей простоты его, я буду следовать за данными Эмменса по статье Paul Bary в *Revue de Physique et de Chimie* № 11, 10, Sept. 1897, так как здесь соблюдена объек[4]тивность и собрано вместе все мне известное в указанном отношении, что избавляет меня затем от многих цитат.

В письме к известнейшему английскому ученому В. Круксу (William Crookes) от 21 мая н. с. 1897 г. Эмменс совершенно ясно высказался, как приверженец единства материи, то есть полагает, как Крукс и как множество древних и новых натурфилософов, что вся разность веществ, при одинаковости первичной материи, зависит исключительно от различия в количестве энергии, «соединенной» (по выражению Эмменса) или содержащейся в веществе. Поэтому для него нет ни элементов, ни простых тел, и переход серебра в золото ничем существенно не разнится от превращения графита в алмаз или обратно. Но глядеть на эти переходы проще и плодотворнее, думается Эмменсу, со стороны просто фактической, так как скептицизм столько же законен по отношению к различению атомов, энергии и эфира, как и при различении добра от зла. «Работа, производимая в лаборатории *Argentaureum*, продолжает Эмменс, не преследует научные цели и лишена духа прозелитизма; мы не стремились приобрести учеников и верящих; дух научного товарищества, заставляющий меня отвечать на вопросы моих собратьев, однако не дает еще мне права моими сообщениями вредить прямым интересам, вверенным мне синдикатом». Слова эти показывают, что мы и не должны ждать от г. Эмменса таких разъяснений способа превращения серебра в золото, которые позволили бы другим сделать все то, чего достигает Эмменс, как лицо, действующее прежде всего в интересах синдиката «*Argentaureum*». Но тотчас за вышесказанным Эмменс дает несколько прямых указаний, а именно говорит так: «Когда наша работа приняла значение коммерческого предприятия, мы нашли возможным обойти утомительное и дорогое приготовление „аллотропического серебра,“ * из которого мы сперва исходили в опытах. Мы берем теперь мексикан-

ские доллары, и наши обработки их состоят из пяти приемов: 1) механической обработки, 2) плавления и гранулирования, 3) механической обработки, 4) действия измененною азотною кислотою [5] и 5) очищения. Механическую обработку надо считать главной причиною (*causa causans*)-, перехода (части) серебра в золото». «Если вам угодно испытать, продолжает Эмменс, соединенное действие сжатия и очень низкой температуры, вы легко получите немного золота. Я не могу обещать коммерческой выгоды; но не сомневаюсь, что удача вас удовлетворит. Возьмите мексиканский доллар, поместите его в прибор, препятствующий его расширению, и продолжительными действуйте быстрыми и сильными ударами, но так чтобы при этих ударах не могло происходить повышения температуры, даже моментального. Ведите операцию долго и после некоторого времени вы найдете более чем простые следы золота. Я не знаю, удастся ли опыт с чистым серебром или с другими образцами сплавов серебра. Очень вероятно, что существует много видоизменений серебра в отношении к частичному его равновесию». Не менее характерно следующее место в том же письме Эмменса: «Я не могу утверждать, что металл, полученный при моих опытах в малом и большем виде, есть золото, мне приятно считать его золотом, но я не заставляю ни вас, ни кого другого следовать за мною в этом отношении. Для членов же синдиката «*Argentaurum*» всего важнее было узнать, что за полученный металл уплачено испытательною лабораториею Соединенных Штатов — по такой же цене, как за золото. Вопрос решился, когда получилась уплата за три слитка: в 7,04, 9,61 и 10,96 унций**, а именно 95,05, 120,10 и 147,61 доллара».

В особой статье Эмменса, помещенной в *Chemical News*, где говорится о возможности переноса серебра к свинцу чрез воздух, и

* Так называют видоизменение осажденного серебра, полученное Кери Ли по способу, указанному, например, у меня в «Основах химии» (издание 1895, стр. 726).

** Монетная унция (*ounce troy*), составляющая в Англии, Америке и Австралии единицу веса при продаже драгоценных металлов, по весу = 7,291438 русского золотника = 31,103481 грамма = 480 англ. грамам.

в письме его к г. Tiffereau (6 июля 1897) нет ничего, касающегося сущности дела, о котором здесь говорится. Но в письме (от 15 июля 1897) к Henri de Parville выражено основное начало, считаемое Эмменсом за объяснение, т. е. за теорию наблюденного им превращения серебра в золото. Он пишет: «. . . я полагаю, что в обыкновенном серебре содержится группировка частиц, имеющих различную степень устойчивости. Некоторые группы способны к дезагрегации и [6] к образованию особого очень непрочного вещества — аргентаурума. Под малейшими влияниями они или вновь переходят в серебро, или приближаются к золоту. Этим, по-видимому, можно объяснить всегда встречаемое в природе присутствие серебра в золоте и золота в природном серебре. Аллотропическое серебро Келера, Мутмана, Кери Ли и др. химиков, судя по свойствам, конечно уже перестало быть только серебром, но его состояние столь неустойчиво, и оно так легко переходит в серебро, что анализ открывает только это последнее. Между тем я нашел, что раствор этого аллотропического серебра, выставленный на солнечный свет, претерпевает особое изменение. Часть осаждается в виде серебра, остальное же удерживается в растворе, сохраняющем прежний винно-красный цвет, но соляная кислота из него уже не осаждает серебра. Из этого всякий химик легко убедится в способности серебра давать другое вещество, отличное от серебра. Точного изучения физических и химических свойств полученного вещества я еще не успел выполнить, но уже считаю себя в праве придать получаемому этим путем металлу название: аргентаурум».

Вот все существенное, что публиковал, сколько мне известно, Эмменс.

II.

В республике науки все «бароны», и свободе фантазии не полагается иных пределов, кроме размера журнальных статей да еще чего-то такого, по которому есть сюжеты *, недопускаемые в лето-

* Например, *perpetuum mobile*.

писи (анналы) наук, и есть писания, долженствующие прокладывать себе свои особые дороги для публикации. Понимая это, г. Эмменс и начал издание особых брошюр, под названием: *The argentaurum papers*. У меня перед глазами № 1, трактующий о тяготении (*Some remarks concerning gravitation*). У меня в библиотеке есть не мало таких сочинений, которые ни один научный орган не поместит на свои страницы; там говорится очень часто о тяготении, о спиритизме, о животном магнетизме и особенно о [7] мироздании вообще. Часто такие книги очень заняты и нередко полны опытной и библиографической кропотливости. В чем здесь причина непризнанности — выразить очень трудно, как трудно объяснить иногда приличие, обычаи и т. п. Нельзя и думать, как кажется иным, особенно этим как бы непринятым в научный сонм лицам, будто рутинность, замкнутость и авторитетность суживают науку и препятствуют выступить новым истинам, так как до них более всего жадны адепты науки, и исканию нового посвящаются ее летописи. Чаще всего причины сложны, и оттенки их очень тонки.

Повторение давно высказываемых сомнений, неосновательное отрицание общепризнанного, неполно обставленные, а потому очень сомнительные наблюдения, явное удержание чего-то в секрете, признаки гешефтного отношения к исканию истины и тому подобные причины, а особенно их совокупность служат часто поводом к тому, что некоторые исследования наукою отвергаются. Конечно, при этом могут происходить иногда ошибки и упущения, но ведь наука, в ее внешних отношениях, бесспорно есть дело людское, а потому и не может претендовать на абсолютность, относительная же ее справедливость — на глазах у всех, она дело общее, а не собственность ее адептов. С указанных точек зрения — то, что публиковал Эмменс, — страдает в четырех отношениях: оно повторяет старое сомнение, секретничает, явно отвечает гешефту и страдает с опытной стороны. Секрет и гешефт так бьют в глаза, что об этом и говорить не стоит более. А повторение старого выступает особенно при воспомин-

нании о попытках алхимиков Александрии, арабских и западно-европейских, предшествовавших флогистонному учению. В прошлые века тоже не только пытались доказать превращаемость металлов друг в друга, но и уверяли; что золото получено и продано; все по существу то же, что у Эмменса. Очень уже оно старо и очень плохо обставлено для того, чтобы вселять убеждение в справедливость утверждаемого, крупницы же новых понятий или толкований тонут в массе старых бредней, ведущих начало от классицизма, во всем естествознании наиболее слабого. Не в том, конечно, здесь дело, что то же самое говорилось в седой древности, а в том, что теперь, как и тогда, доказательства не убедительны, а секрет и гешефт — очевидны. Доказывать продажей слитков, конечно, нельзя перехода серебра в золото, потому что проданное золото могло быть взято откуда угодно, и нет никакого указания, что оно получено именно из серебра в лаборатории синдиката *Argentaurum*. Все это, как говорится, ниже всякой критики. Таковы же и утверждения, не удержанные в секрете, например, о превращении аллотропического серебра, оставшегося в растворе после действия солнечного света, в новое вещество — аргентаурум, так как оно соляною кислотою не осаждается, ибо серебро, находясь в растворе во многих хорошо известных случаях (например, в присутствии синеродистого калия, в слабых растворах, в присутствии многих веществ и т. п.), также соляною кислотою не осаждается, и всеми, конечно и г. Эмменсом, признается, что там содержится обычное серебро, как вода в парах или в виде льда признается все тою же, в химическом смысле, водою, как и вода в реках и дожде.

Затем недостает статьям г. Эмменса всего того, что от научных статей требуется по привычке (если можно так выразиться), например, объективность изложения, указания связи вновь утверждаемого с достоверно известным, вывода каких-либо новых следствий, допускающих дальнейшую проверку, указание имен сотрудников, объяснение обстановки опытов и т. п., а во всем таком привыкли видеть как бы гарантии в справедливости сообщаемого.

III.

Но бесспорно, что, помимо всех недостатков или достоинств по существу и по форме, научные статьи привлекают или отталкивают внимание ученого мира более всего на основании того внутреннего смысла, который в них вложен, и судят о значении их по инстинкту, который рождается от привычки обращаться с научными предметами; от знания истории наук и от навыка сопоставлять вновь утверждаемое с признанным и хорошо известным. Достаточно припомнить хотя бы недавние открытия Рентгена (особые, невидимые лучи) и лорда Релея с Рамзаем (аргон — новый газ в [9] воздухе), чтобы видеть, как внимательно относится научный мир к неожиданным новостям и к отрывочным и неполным показаниям. Это потому, что есть уверенность в прочности достигнутого наукою, его не нарушат ни добавления, ни перемены, если они твердо установлены; они только расширят пределы знания. Если бы, например, твердо установилось понятие о переходе одних простых тел в другие — химия только бы выиграла, но все попытки этого рода, до сих пор уже очень многочисленные (интересно было бы их историю изложить — кому есть на то досуг), были напрасны и оказывались лишь пустотелыми умозрениями или ошибками опытов, а потому от прочно установленного и общепринятого нет оснований переходить к фантастическому и произвольному, прочно установленным же и общепринятым здесь надо считать, увы, пока лишь отрицательное, а именно то, что никогда и никто не встретил ни одного явления, при котором одно простое тело переходило бы в другое, откуда и делается предположительное заключение, положенное в основу всей нашей науки: химические элементы самостоятельны, ими надо ограничить познание о превращении веществ друг в друга. Докажется иное, выиграется быть может возможность понять закономерность, примеченную в элементах, а именно их периодичность, $\odot$ но пока что говорить о превращении одних элементов в другие просто запросто нет никакого повода, и надо принимать хотя бы периодическую законность элементов за вывод из совокупности известного, дающий возможность предвидеть в точности многое неизвестное, но также непонятный по существу, как

непонятно тяготение, которого закон без сомнения точно известен. Таким образом мне лично, как участнику в открытии закона периодичности химических элементов, было бы весьма интересно присутствовать при установке данных для доказательства превращения элементов друг в друга, потому что я тогда мог бы надеяться на то, что причина периодической законности будет открыта и понята. ☉ Поэтому, как философ, я с большим вниманием присматриваюсь ко всякой попытке показать сложность химических элементов. Но, как естествоиспытатель, я вижу тщетность всех попыток, а потому — опять по склонности людской философствовать — стараюсь согласовать само[10]стоятельность химических элементов с иными выводами естествознания, о чем здесь неуместно повторять, так как об этом я говорил не раз *.

Будучи, судя по сказанному, не противником, а скорее склонным принять понятие о сложности элементов, тем не менее я никак не могу встать на сторону алхимиков и Эмменса, когда они ищут получить золото из серебра или другого ему подобного металла. Это кажущееся противоречие я объясню далее, а пока замечу только, что как доказательство сложности (а именно содержание кислорода) того, что считалось до Пелиго металлическим ураном, не послужило к расшатыванию понятия об элементах, а послужило только к усовершенствованию сведений об уране, так всякое единичное превращение одного металла в другой должно будет только усовершенствовать запас химических знаний, а не может нарушить их стройной совокупности. Это замечание необходимо вставить для тех, к счастью немногих, которые полагают, что научное здание нашего времени шатко и может колебаться синдикатом, ищущим одной наживы.

Что касается до получения золота из серебра, то оно мне лично кажется, помимо всего прочего и при допущении понятия о сложности элементов, *весьма мало вероятным* — пока не будет найдено перехо-

* В «Основах химии», в фарадеевском чтении ☉ (см. выше) и в др. случаях.

дов обратных, то есть пока не получили серебра из золота. Дело здесь в том, что золото имеет атомный вес (а это данное несомненно основное для всякого элемента) около 197 и удельный вес в металлическом виде около 19,3 у серебра же атомный вес около 108 и удельный вес около 10,5, т. е. в обоих отношениях серебро легче золота почти вдвое. А это, судя по всему, что нам известно, заставляет думать, признавая сложность элементов, что золото должно быть сложнее серебра. ☺ Так, у полимеров маслородного газа и всяких других, по мере увеличения сложности возрастают как частичный вес, так и плотность. Даже температура плавления золота (около 1070°Ц) выше, чем серебра (около 970°Ц), подобно тому, как у высших полимеров она выше, чем у низших. Если же можно думать, что золото сложнее серебра, то должно ждать, опять [11] по совокупности * существующих химических сведений, что золото будет легче переходить в серебро, чем обратно, и что оба перехода будут существовать, если менее сложное будет переходить в более сложное. Это мне кажется настолько вероятным, что, если бы утверждаемое Эмменсом оправдалось, я стал бы искать приемов для превращения золота в серебро, хотя на такую операцию и нельзя было бы надеяться составить синдиката из капиталистов.

Итак, пока что, ныне не советую доверять слуху о превращении серебра в золото, хотя несомненно, что наш «серебряный» и бумажный рубль на глазах превращаются в золотой, благодаря разумным финансовым мерам. В делах людей и в их царствах возможными оказываются невероятнейшие вещи и, хоть потихоньку, годами, но могут совершаться крупные перемены. Не таково царство природы: оно долговечнее, его подвижное равновесие устоялось так прочно, что года и люди тут мелки для счета, и эволюция в вечности едва мыслима;

* Эту совокупность химических данных (показывающую обратимость реакций и большую легкость распада более сложных веществ, чем их образования), конечно, неуместно излагать на страницах журнала, а за справкой следует обратиться лучше всего к курсам химии, особенно органической — примеров там найдется множество.

мелочи меняются, но общее вращается около устойчивого, хотя и подвижного равновесия. С этой точки зрения в тайнах природы и химических элементах найдутся свои опоры для движения людского— все вперед, так как поступательное движение разумного отодвигает назад инертно упрямое, чрез что и достигается сохранение установившегося равновесия.

27 Ноября 1897 г.

Д. Менделеев

*(Журнал Журналов и Энциклопедическое обозрение,
1898, № 1, СПб., стр. 1—11)*

3†

**ВЫСТУПЛЕНИЕ ПО ДОКЛАДУ Б. Ф. БРАУНЕРА «О ПОЛОЖЕНИИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
МЕНДЕЛЕЕВА».**

**ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ
XI СЪЕЗДА РУССКИХ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ И ВРАЧЕЙ**

21-го декабря 1901 г.

[4] Д. И. Менделеев в дополнении и развитии начал периодического закона видит условия успеха наших учений об элементах. Предложенное докладчиком дополнение заслуживает большого внимания. Но с одним нельзя согласиться, что дело выиграет, если мы будем исходить из гипотезы о происхождении элементов,[⊙] и есть некоторая выгода в принятии индивидуальности, ибо она, как и единство, должна составлять краеугольный камень естественной философии и индивидуальность в первичной материи является прообразом индивидуальности в мире.

(ЖРФХО, т. XXXIV, 1902, вып. 1, отд. 2, стр. 4)

4i

ФРАГМЕНТ {О ГИПОТЕЗЕ ПРАУТА} ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ
«ОСНОВ ХИМИИ»
(Июль 1905 г.)

Из дополнений к главе 24

Медь, серебро и золото

...[786] Смысл гипотезы Проута,⁹ для подтверждения или опровержения которой произве[787]дено было чрезвычайно много продолжительных исследований, весьма важен и заслуживает того внимания, которое ей было придано. Действительно, если бы оказалось, что атомные веса этих элементов могут быть выражены целыми числами по отношению к водороду, или если бы, по крайней мере, они оказались соизмеримы между собою, то можно было бы с уверенностью предполагать, что элементы, при всем своем материальном (качественном) различии, образованы одною материею, различным образом сгущенною или сгруппированною в постоянные, неразрушающиеся в наших условиях группы, которые мы называем атомами простых тел. Сперва полагали даже, что простые тела суть не что иное, как сгущение водорода; но когда оказалось, что атомные веса элементов не могут выражаться целыми числами в отношении к атомному весу водорода, тогда можно было, однако, предположить, что существует некоторая первичная материя, из которой составлены и водород, и все другие простые тела. Если бы оказалось, что четыре атома этой материи образуют атом водорода, то атом хлора представлялся бы состоящим из 142 атомов этого вещества, вес атома которого равен 0,25. Но в таком случае атомные веса всех элементов должны были бы выражаться целыми в отношении к весу атома этой первоначальной материи (противя по Круксу). Положим вес атома этой материи равным единице, — веса всех атомов должны выражаться целыми числами m , относительно этой единицы. Атом одного элемента, положим, весил бы m , другого n , но как m , так и n должны были бы быть целыми числами, следовательно, атомные веса всех элементов должны бы находиться между собою в простых кратных отношениях, т. е. атомные веса всех элементов были бы соизмеримыми. Но достаточно взглянуть на числа, полученные Стасом, и убедиться в точности его определений, особенно приведенных для серебра, чтобы это увлекательное представление если не вполне разрушилось, то сильно поколебалось. Потому мы должны отказаться *от какого-либо следа уверенности* в сложности известных нам простых тел. Это представление не находит подкрепления ни в известных нам превращениях (потому что ни разу ни одно простое тело не было обращено в другое простое тело), ни в соизмеримости атомных весов, свойственных элементам. Ее нельзя ни отрицать, ни допускать, по недостатку данных, хотя гипотеза о сложности простых тел и об

единстве их всех и весьма увлекательна своею общностью. Мариньяк старался, однако, пошатнуть заключения Стаса о несоизмеримости атомных весов, предполагая, что в его определениях, как и в определениях всех прочих наблюдателей, вкрались ошибки, вовсе не зависящие от наблюдателя, например, азотную соль можно представить себе веществом непостоянным, изменяющимся при тех нагреваниях, выпариваниях и пр., которым она подвергается при реакциях для определения веса пая серебра; можно даже представить себе, что в азотно-серебряной соли содержится некоторая подмесь, не удаляющаяся никакими из известных способов; можно полагать также, что часть элементов азотной кислоты выделяется от разлагающего действия воды и при ее сплавлении, и что мы имеем дело не с средней азотносеребряной солью, а с несколько основною или, быть может, избыток азотной кислоты удалим из соли. При таких предположениях наблюдаемый пай будет относиться не к действительно определенному химическому соединению, а к некоторой смеси, для которой не существует вполне точных пайных отношений. Такое предположение Мариньяк подтверждает тем, что выводы Стаса и других наблюдателей относительно паев, наиболее точно исследованных, весьма близки к предположению о соизмеримости атомных весов. Например, пай серебра оказывается равным 107,92, так что только на 0,08 разнится от целого числа 108, которое признается иногда для пая серебра; пай иода оказывается равным 126,85, т. е. разнится от 127 на 0,15; пай натрия, азота, брома, хлора и лития еще ближе к целым или круглым числам, которые иногда принимаются. Но предположение Мариньяка едва ли выдерживает критику, хотя и весьма глубокомысленно. Действительно, если выразить пай элементов, определенных Стасом по отношению к водороду, то близость паев элементов к целым числам уже уничтожается, потому что одна часть водорода соединяется в действительности не с 16-ю частями кислорода, а около, с 15,87 частями; следовательно, из вышеприведенных чисел мы получим, принимая $H=1$, для пая серебра 107,12, для пая брома 79,36 и т. д. — величины, удаляющиеся еще более от целых чисел, чем прежде. Сверх того, если бы предположение Мариньяка было справедливо, то пай серебра, определенный посредством одной методы, например, анализом хлорновато-серебряной соли, соединенным с синтезом хлористого серебра, не сходил бы значительно с паем того же элемента, определенным другим путем, например, посредством анализа иодновато-серебряной соли и синтеза иодистого серебра. Если в одном случае могла бы получиться основная соль, в другом — кислая соль, и по анализу кислой соли получались бы другие числа, чем по анализу основной соли. Таким образом, соображения Мариньяка не могут служить опорой для оправдания гипотезы Проута. ☉

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 786—787).

G

{ВЫСТУПЛЕНИЯ ПО ПОВОДУ ОТКРЫТИЯ АРГОНА
И РАДИОАКТИВНОСТИ
В ИХ СВЯЗИ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЗАКОНОМ}
(1895—1905 гг.)

1g

РЕФЕРАТЫ ДВУХ СООБЩЕНИЙ {«ОБ АРГОНЕ»}.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ
ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф.-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

2-го марта 1895 г. {первое сообщение}

[69] 1) Д. И. Менделеев, выразив благодарность отделению Общества за честь, которой оно его почтило, сообщает свои мнения об отношении аргона к периодической системе [©]. По отношению к аргону нужно рассмотреть вопросы: химический ли это индивид или смесь и затем простое ли это тело или сложное. Предположение смеси является совершенно невероятным. Этому совершенно противоречат наблюдения Ольшевского над сжижением и затвердеванием аргона. Мало вероятным кажется также предположение о сложности аргона. Хотя наблюдаемую у аргона [70] необыкновенную устойчивость и обнаруживают до известной степени некоторые соединения, но все же она свидетельствует гораздо более в пользу признания аргона простым телом. И спектр аргона характерен для химически простого индивидуума.

Приняв аргон за простое тело, предстоит рассмотреть ряд предположений о величине его атомного веса, приняв, что вес частицы аргона представляет величину, близкую к 40 (но, вероятно, немного большую чем 40, потому что подмесь более легкого азота все же отчасти замечалась). Величина атомного веса аргона, очевидно, будет находиться в зависимости от состава частицы, т. е. от пред-

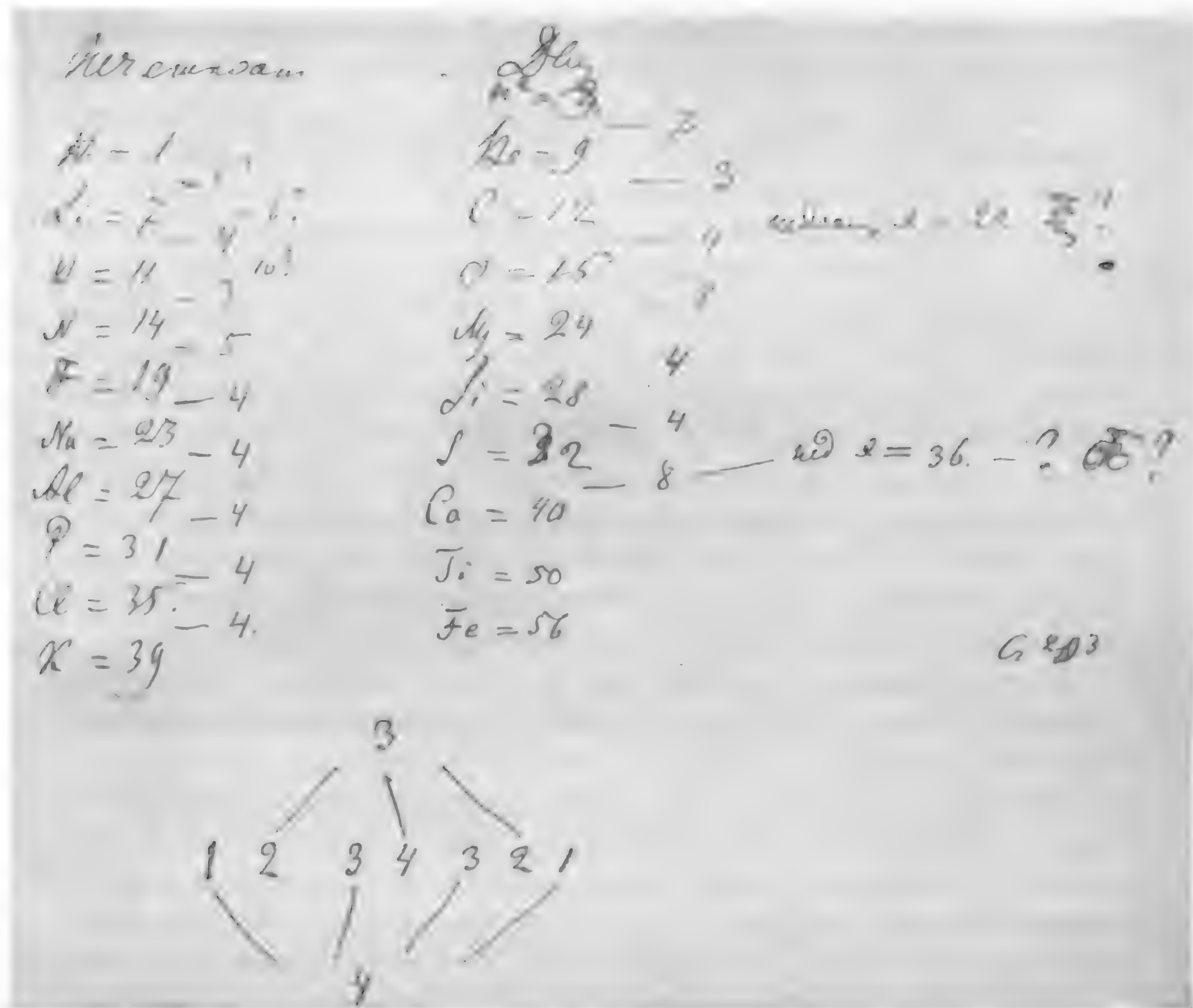
положения о числе атомов, в ней заключающихся. Здесь предстоит рассмотреть ряд возможных формул для частицы аргона: A , A_2 , $A_3 \dots A_n$.

Первому предположению отвечает атомный вес аргона около 40 и аргон является, подобно Cd и Hg , газом, содержащим один атом.

В пользу этого предположения служит найденная Релеем и Рамзаем для аргона величина отношения теплоемкости при постоянном объеме и давлении, k , близкая к 1,66, т. е. к такой величине, которая считается возможной для частиц, состоящих из одного атома. Необходимо, однако, иметь в виду, что величина k и для частиц сложных колеблется даже при одинаковом числе атомов, содержащихся в частице. Так, для большинства газов (азота, кислорода и др.), содержащих 2 атома, k близко к 1,4, а для хлора к 1,3. Последнее число дает повод предполагать, что величина k зависит не только от числа атомов в частице, но и от энергии химической, от запаса того внутреннего движения, которым определяется химическая деятельность тела и которого запас должен быть у хлора сравнительно велик. Если у химически-деятельного хлора k значительно меньше 1,4, то можно предположить, что у весьма недейтельного аргона k будет значительно больше 1,4, несмотря на то, что аргон будет заключать 2 или более атомов в частице. При предположении, что аргон заключает один атом в частице, места для него в периодической системе не находится. Если и принять, что плотность аргона значительно менее 20, хотя это невероятно и скорее можно думать обратное, и что атомный вес аргона заключается между атомными весами хлора и калия, то аргон может быть помещен в восьмой группе третьего ряда, но существование в этом ряду восьмой группы очень трудно допустить.

[71] Восьмая группа свойственна большим периодам и устанавливает связь между металлическими элементами седьмой группы из четных рядов и между близкими к ним металлическими элементами первых групп из нечетных рядов. Таким образом первое предположение, на основании которого атомный вес аргона около 40, является мало вероятным. Второму предположению A_2 отвечает

атомный вес аргона около 20, и тогда аргон должен быть помещен в восьмой группе второго ряда системы, т. е. вслед за фтором. В этом



Фотокопия 14. Табличка разностей атомных весов у элементов нечетной и четной валентности с указанием на недостающие элементы будущей нулевой группы. Составлена в феврале 1869 г.

случае можно привести те же возражения, что и в первом. Фтор и натрий представляют резкие противоположности. Хотя с другой стороны при этом допущении является аналогия существования

восьмой группы в четных рядах и если принять во внимание, что типический ряд представляет во многих отношениях особенности, то является некоторая возможность предполагать, что аргон будет иметь атомный вес 20, а потому это предположение гораздо возможнее первого ($A=40$).

Если аргон предположить содержащим три атома в частице, то атомный вес его будет около 14, т. е. нужно думать, что в этом случае аргон есть уплотненный азот N_3 . За это предположение говорит многое. Во-первых, совместное существование в природе азота с аргоном; во-вторых, многие яркие линии спектра у них очень близки. Далее недесятельность аргона в этом случае будет понятна, если он образуется из обычного азота N_2 с выделением тепла. Наконец, получение его, хотя в сравнительно очень малом количестве, из искусственно полученного азота. Предположение Релея и Рамзая о том, что в данном случае аргон выделился из воды, очень вероятно, но во всяком случае еще не доказано. Проверить предположение, что аргон есть уплотненный азот можно бы было посредством введения бора или титана в атмосферу аргона при пропускании электрических искр и сильном накаливании.

Если допустить, что аргон имеет 4 или 5 атомов в частице, то атомный его вес будет около 10 или 8 и в периодической системе ему места не будет.

Наконец, допуская шесть атомов в частице аргона и атомный вес около 6,5 нужно будет поместить аргон в первом ряду. В этом случае он займет, вероятно, место в пятой группе. Таким образом предположения, что аргон есть уплотненный азот N_3 или, имея шесть атомов в частице, помещается [72] в первом ряду системы, являются более вероятными, если аргон есть чистое простое вещество.

Из письма, полученного Д. И. Менделеевым от профессора Рамзая, видно, что исследование аргона продолжается и что он находит свое место в периодической системе, но еще неизвестны ближайшие результаты исследования авторов, давших важную новую задачу химии и образцовое исследование.

(ЖРФХО, т. XXVII, вып. 2, 1895, отд. 1, стр. 69—72)

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ
Р. Ф.-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

2 ноября 1895 года {второе сообщение}

[508] Д. И. Менделеев сообщает впечатления, вынесенные из разговора с Рамзаем, Локиером и другими лицами во время своей недавней заграничной поездки, по вопросу о природе вновь открытых газов — аргона и гелия $\odot$. Предмет мало продвинулся вперед. Материала для его разрешения мало, и особенно неясным представляется дело по отношению к аргону. Более интереса и более надежды на близкое разъяснение вопроса представляет гелий. Спектр этого тела чрезвычайно характерен, в чем и можно убедиться на привезенных образцах.

(ЖРФХО, т. XXVII, вып. 8, 1895, отд. I, стр. 508)

2g

ДОПОЛНЕНИЕ К ШЕСТОМУ ИЗДАНИЮ «ОСНОВ ХИМИИ»

(март 1895 г.)

АРГОН,

НОВАЯ СОСТАВНАЯ ЧАСТЬ ВОЗДУХА

[749] В дополнение к сказанному в гл. 5, выноска 16 bis о вновь найденной, в Лондоне лордом Реле и профессором Рамзай, составной части воздуха должно присовокупить те сведения (из Proceedings of Royal Society of London), которые даны указанными учеными в январе 1895 г. (Argon, a New Constituent of the Atmosphere с дополнениями, сообщенными в отношении к этому предмету Круксом и Ольшевским.

Тот газ, который открыт Релеем и Рамзаем в атмосферном азоте, назван ими: *аргон* [1] и в предположении, что это есть новый элемент, он обозначен ими чрез А, но его истинная химическая природа доныне еще не вполне выяснилась, потому что еще не удалось не только получить какое-либо соединение, ему соответствующее, но и ввести аргон в какую-либо реакцию. Из полученных доныне данных, должно вместе с авторами заключать, что аргон относится к числу газов, всегда содержащихся в воздухе, и можно предполагать, что представляет новое простое тело, не бывшее известным до сих пор, но это последнее предположение нельзя считать доказанным. Из дальнейшего будет, однако, видно, что отрицательные химические признаки (отсутствие способности с чем-либо реагировать), свойственные аргону и малое его содержание (около $1\frac{1}{4}\%$ по объему в азоте воздуха, след., в воздухе около одного процента по объему) в воздухе, равно как недавнее (в половине 1894 г.) его открытие и трудность его получения — составляют совершенно достаточные причины неполноты существующих о нем сведений. Но так как дело идет, судя по всему, что стало известным, о нормальной составной части воздуха [1 bis], то при всей недостаточной определенности существующих наблюдений, они должны найти место даже в столь элементарном курсе, как наш, тем более, что имена Релея, Рамзая, Крукса и Ольшевского, работавших с аргонem, относятся к числу первоклассных в науке и произведенные ими исследования к числу труднейших [2] и прямо направленных к цели, которая достигнута только отчасти — лишь по [750] причине, лежащей в необычайных свойствах самого аргона.

Когда стало известным (гл. 5, вын. 4 bis, стр. 162), что азот, полученный из воздуха (удаляя кислород, воду и CO^2 разными реагентами), имеет большую плотность, чем азот, получаемый из различных (кислородных, водородных и металлических) соединений азота, тогда могло явиться предположение о том, что этот последний содержит подмесь водорода или др. легкого газа, понижающего плотность смеси. Но эта гипотеза устраняется не только по той причине, что азот, полученный из различных его соединений, пред-

ставляет, после надлежащего очищения одну и ту же плотность (а подмеси при этом должны бы быть различными), но и на основании опыта Релея и Рамзая, состоявшего в искусственном прибавлении водорода к азоту, потому что после пропускания чрез накаленную окись меди получился вновь азот первоначальной плотности, т. е. весь водород этим путем удаляется. Поэтому разность двух видов азота пришлось объяснить присутствием в азоте, полученном из воздуха, подмеси более тяжелого газа. Эта гипотеза нашла себе подтверждение в том, что Релей и Рамзай получили и очистили (удалили O^2 , CO^2 и H^2O) азот из воздуха как обыкновенного, так и из воздуха, подвергнутого атмолизу (стр. 112), т. е. прошедшего чрез пористые (обожженные глиняные трубки, употребляемые в Англии для курения табака) трубки, окруженные разреженным пространством, и выделившего часть наиболее легких газов (а именно преимущественно азот); оказалось, что азот из воздуха, подвергнутого атмолизу, был тяжелее, чем тот, который получен из воздуха, не подвергавшегося атмолизу. Этот опыт показал, что в азоте воздуха содержится подмесь более тяжелого, чем он, газа [3], которая труднее просачивается чрез пористые стенки, чем сам азот. Предстояло поэтому отделить эту подмесь от азота. Релей и Рамзай избрали для сего два способа, переводящие азот в твердое и жидкое вещества, а именно: поглощение азота накаленным магнием (гл. 5, вын. 6, гл. 14, вын. 14) с образованием азотистого магния и превращение азота в присутствии избытка воздуха и щелочи, в азотную кислоту при действии ряда электрических разрядов, подобно тому как делал Кавендиш (стр. 163) [3 bis]. В обоих случаях азот вступал в реакцию, а подмешанный к нему более тяжелый газ не реагировал, что и дает возможность отделить его, то есть аргон, от избытка сопровождающего его азота [4]. Для примера опишу, как получен аргон из азота воздуха при помощи магния [5]. Первоначально най[751]дено было, что азот воздуха, пропущенный чрез трубку с металлическим магнием, накаленным до красна, увеличился в удельном весе до 14,88. Так как это показало поглощение азота магнием, то взят был ртутный газометр с азотом воздуха и он пропускался чрез натристую известь, P^2O^5 ,

накаленный магний [6], затем чрез трубки с накаленною окисью меди, натристою известью и фосфорным ангидридом — в другой ртутный газометр. Объем газа при каждом пропускании уменьшался, плотность увеличивалась. Десятидневное повторение довело 1500 куб. см до 200 куб. см, и плотность дошла до 16,1 (если плотность $H^2=1$, $N^2=14$). Продолжая вновь такое же пропускание остатка, плотность его была доведена до 19,09. После прибавки небольшого количества кислорода и нового пропускания в вышеуказанном ряде приборов, довели плотность до 20,0. Для получения аргона Релей и Рамзай вышеописанным способом (применяя притом ртутный насос и ртутные газометры) обработали однажды около 150 литров азота воздуха, а, применяя способ окисления азота, взяв 7925 куб. см воздуха, получили 65 куб. см аргона (что даст его содержание в воздухе 0,82%). Плотность аргона, полученного последним путем, оказалась близкою к 19,7, а приготовленного с помощью магния в разных определениях от 19,09 до 20,38.

Таким образом первое положительное и весьма важное данное, относящееся к аргону, состоит в том, что удельный вес его близок к 20, т. е. он в 20 раз тяжелее водорода, тогда как азот лишь в 14, а кислород в 16 раз тяжелее водорода. Этим объясняется наблюдаемая Релеем (гл. 5, вын. 4 bis) разность в плотности чистого азота, получающегося из его соединений, от азота, получаемого из воздуха. При 0° и 760 мм, литр первого весит 1,2505 гр., а второго — 1,2572, или приняв $H=1$, для первого плотность=13,916, для второго — 13,991. Если принять, что плотность аргона=20, то содержание аргона в атмосферном азоте близко к 1,23% по объему, или в воздухе около 0,97% по объему.

Когда аргон был уединен, естественно родился вопрос: новое ли это однородное вещество, обладающее суммою определенных свойств или смесь газов? Ныне должно утверждать первое, а именно, что аргон есть особый газ, доныне неизвестный в химии. Убеждение в этом рождается прежде всего из того, что аргон обладает такою суммою отрицательных признаков, относящихся к отсутствию в нем способности реагировать, какой не имеет ни одно из известных про-

стых или сложных газообразных веществ. Из них наиболеею недейтельностью отличается азот, но аргон много превосходит его в отношении к недейтельности. Так, азот поглощается при накаливании многими металлами, образуя азотистые их соединения, а аргон, как видно из способа получения и прямых опытов, лишен и этой способности. При действии электрических искр азот соединяется с водородом в присутствии кислот и с кислородом в присутствии щелочей, что также не свойственно аргону, как видно из способа его отделения от азота. Релей и Рамзай показали также, что аргон не реагирует с хлором (сухим или влажным) ни прямо, ни при действии электрических разрядов, ни с фосфором или серой при накаливании. Натрий, калий и теллур в его атмосфере перегоняются без изменения. Сплавленный едкий натр и накаливая натристая известь, сплавленная селитра, накаливая перекись натрия и многосернистые кальций и натрий — также не реагируют с аргонем. Платиновая чернь [752] его не поглощает и губчатая платина не возбуждает его реагирования с кислородом и хлором. Царская водка, бромная вода и смесь соляной кислоты с KMnO_4 оказались также без действия на аргон. Сверх того, из способа получения очевидно, что накаливая окись меди не изменяет аргона. Сумма этих признаков устраняет всякую мысль о том, что в аргоне содержится что-либо донныне известное и заставляет видеть в нем новос и недейтельнейшее из всех известных газообразных веществ. Но, сверх этих отрицательных признаков, самостоятельность аргона утверждается четырьмя наблюденными для него положительными свойствами, а именно:

1) *Спектр аргона*, наблюденный Круксом при уменьшенном давлении (в трубках Гейсслера—Плюккера), отличает его от других газов [7] и позволяет его узнавать. Таким путем было доказано, что аргон, полученный при помощи магния, тождествен с тем, который остается от превращения азота в азотную кислоту. Аргону, подобно азоту, свойственно два спектра, получаемые при различном напряжении индуктированного тока: один оранжево-красный, другой синевато-стального цвета; второй получается при бóльших

разрежениях и при введении в цепь лейденских банок. Оба спектра аргона (отличие от азота, где только один из спектров) отличаются резко ограниченными линиями [8]. В красном (обычном) спектре аргона особенно блестящи и характерны 2 красные линии (недалекие от ярко красной линии Li — в сторону, удаленную от оранжевого цвета), с длинами волн: 705,64 и 696,56 (см. стр. 392). Затем между яркими линиями отметим: 603,8; 565,1; 561,0; 555,7; 518,58; 516,5; 450,95; 420,10; 415,95 и 394,85, всего же наблюдается и определено 80 линий, в синем же спектре 119 линий, из которых 26 тождественны в обоих спектрах [9].

2) *Растворимость аргона в воде*, по определениям Релея и Рамзая, выражается числами, близкими к 4 об. аргона на 100 об. воды при 13°. Следовательно аргон почти в $2\frac{1}{2}$ раза растворимее азота (стр. 36, вын. 30) и его растворимость близка к кислороду. Прямой опыт убедил в том, что азот, полученный из воздуха, выкипяченного из воды — тяжелее, чем азот, полученный прямо из воздуха, чем вновь косвенно подтверждается присутствие аргона в воздухе.

3) *Отношение к двух теплоемкостей* (при постоянном давлении и постоянном объеме) аргона, по опытам Релея и Рамзая, применяя способ определения скорости звука (см. гл. 14, вын. 7, стр. 408 и гл. 7, вын. 26, стр. 231), оказалось близким к 1,66, т. е. [753] большим, чем для газов, частицы которых содержат 2 атома (например, CO, H₂, N₂, воздух и т. п., для которых k близко к 1,4) или таких, где 3 атома (например, CO₂, N₂O и т. п., для которых k около 1,3), а именно близким к отношению теплоемкостей паров ртути (Кундт и Варбург $k=1,67$). А так как в частице ртутных паров содержится 1 атом Hg, то и аргон можно признать за газообразное простое тело, частица которого содержит один атом A [10]. Для сложных тел должно ждаться меньшее отношение теплоемкостей. Противу же допущения в аргоне смеси двух газов говорят приведенные далее определения, относящиеся к сжижению аргона. На основании важности вывода нельзя не пожелать, чтобы упоминаемые определения отношения теплоемкостей (равно как и другие физические свойства) аргона были утверждены возможно точным образом [11].

Если же, как ныне пока и должно сделать, допустить, что аргон есть новый элемент, то на основании плотности аргона вытекает, что вес его атома должен быть близок к 40, т. е. к атомным весам $K=39$ и $Ca=40$, что не отвечает существующим сведениям о периодичности свойств элементов в зависимости от их атомного веса, потому что между $Cl=35.5$ и $K=39$, на основании существующих сведений, нет никакого повода допускать промежуточных элементов, выше же калия — все места в периодической системе элементов заполнены. На основании именно этого и желательна новая проверка определений скорости звука в аргоне [12].

[754] 4) *Сжижение аргона* произведено краковским профессором Ольшевским, известным своими образцовыми исследованиями над сжиженными газами. Эти определения имеют особый интерес, потому что показывают для аргона полное постоянство свойств в жидком и критическом состояниях, что почти [13] устраняет предположение о том, что в аргоне содержится смесь двух или нескольких неизвестных газов. При давлении 100 атмосфер и при охлаждении до -90° аргон остается газом, как показали начальные опыты, указавшие на то, что для него должно было предполагать более низкую критическую температуру — абсолютного кипения. Это подтвердилось, когда при помощи сжиженного этилена температура была понижена до $-128^\circ, 6$ [14]. При столь низкой температуре аргон легко сжижается в бесцветную жидкость при 38 атмосферах. Исчезновение мениска наступает при температуре $-119^\circ, 8$ — $-121^\circ, 6$, среднее -121° и при давлении 50,6 атм. Упругость паров сжиженного аргона при $-128^\circ, 6=38,0$ атм., при -187° достигает до 1 атм., а при $-189^\circ, 6$ аргон застывает в бесцветное твердое вещество, подобное льду. Уд. вес жидкого аргона около -187° близок к 1,5, то есть гораздо выше, чем для других сжиженных газов, представляющих очень низкую температуру абсолютного кипения.

Открытие аргона принадлежит к числу замечательнейших химических приобретений последнего времени; от лорда Релея и проф. Рамзая, сделавших это достопамятное исследование, должно ждать затем и дальнейшего уяснения природы аргона, что должно содей-

ствовать расширению основных химических понятий, для которых ученые Великобритании сыздавна вносят драгоценнейшие вклады. Высказывать же ныне какие-либо определенные суждения о столь новом предмете, каков аргон, было бы преждевременно. Одно лишь можно думать: аргон столь недейтелен, что, несмотря на его присутствие в атмосферном воздухе, роль его в природе едва ли может быть сколько-либо значительною. Но так как атмосфера сама по себе играет великую роль в жизни земной поверхности, то всякое расширение сведений о ее составе прямо или косвенно должно отражаться на совокупности познаний о природе.

{*Выноски*}

[749] [1] От греческого $\Lambda\rho\gamma\omicron\nu$ — недейтельный?

[1 bis] В выноске 16 bis (гл. 5) на стр. 166, я, с своей стороны, высказал, на основании сведений об уд. весе газа, предположение о том, что аргон, быть может, есть полимеризованный азот N^3 , так относящийся к обычному азоту N^2 , как озон O^3 относится к обыкновенному кислороду. Если бы это предположение оправдалось, то все же нельзя было бы думать, что аргон происходит при тех реакциях, с помощью которых он получен Релеем и Рамзаем — из азота воздуха, но следовало бы признать, что он образуется из азота воздуха при естественных условиях.

Хотя такое предположение не вполне устраняется позднейшими сведениями, но противу его говорит то обстоятельство, что для аргона найдено отношение теплоемкостей 1,66, а оно не может быть, сколько то известно поныне, свойственно газу, содержащему 3 атома в частице, ибо для подобных газов должно ждать (см. гл. 14, вын. 7, стр. 408) отношения теплоемкостей близкого к 1,3 (напр., CO^2). Воздерживаясь от дальнейших заключений, так как они неизбежно могут быть лишь предположительными, считаю однако необходимым указать на то, что при дальнейших исследованиях аргона, быть может, было бы не излишним подвергнуть его сколь возможно высокой температуре. Возможность же для азота полимеризации тем допустимее, что накопление его атомов в частице представляет не мало вероятностей, и полимеризованный азот, судя по многим примерам, может представлять инертность, если полимеризация будет сопровождаться выделением тепла. В дальнейших выносках я неоднократно возвращаюсь к указанной гипотезе не только потому, что не встречаю до сих пор фактов, ей окончательно противоречащих, но и по той причине, что главные свойства аргона находятся в некотором согласии с указанною гипотезою.

[2] Главную трудность в исследовании аргона должно видеть в том, что для его получения до сих пор должно брать много воздуха и действовать на него массою различных реагентов, в полной чистоте которых (особенно магния) всегда можно сомневаться, перевести же аргон в вещество, его содержащее и легко очищаемое, не удалось. Быть может, значительная растворимость аргона в воде (или в иных подходящих жидкостях, которые, по-видимому, еще не испытывались) даст здесь исход, а потому, подвергая воздух, выкипяченный из воды, можно надеяться иметь более богатый, чем обычный воздух, источник для получения аргона.

[750] [3] Можно было бы сделать еще предположение о том, что этот тяжелый газ выделяется медью, когда она поглощает кислород воздуха, но подобное предположение не только само по себе не вероятно, но и не согласуется с тем, что азот из воздуха можно готовить, поглощая кислород, как накаленную медью, так и разными веществами в растворе (например, низшими степенями окисления металлов, подобными FeO), и азот получается столь же тяжелый. Сверх того из окисленных соединений азота освобождается азот также медью, а получается — легкий. Следовательно, не медь дает тяжелый газ, т. е. аргон.

[3 bis] Достойно примечания, что Кавендиш уже писал о том, что при превращении азота в азотную кислоту получается небольшой остаток газа, но он на него не обратил внимания, хотя, быть может, у него и был уже под руками ныне открытый аргон.

[4] Когда при этих опытах вместо азота воздуха был взят азот, полученный из соединений, то также замечался нереагирующий остаток тяжелого газа, со свойствами аргона, но его количество было очень мало; Релей и Рамзай приписывают образование этого остатка тому обстоятельству, что в этих опытах газы собирались при помощи воды и часть растворенного в ней аргона могла скопляться в азоте. Так как авторы этого предположения не доказали особыми опытами, то высказанное при этом предположение составляет слабое место образцовых исследований Релея и Рамзая. При допущении гипотезы о том, что аргон есть N^3 , получение аргона из азота соединений может быть объясняемо полимеризациею части азота, происходящей при его реагировании, хотя нельзя не признать возможною гипотезу Релея и Рамзая о том, что при этом он выделяется из воды, служившей для манипуляций с газами. Из 3000 объемов азота, извлеченного из соединений, получено около 3 объемов аргона, а из азота воздуха около 30 объемов.

[5] Получение аргона при помощи превращения азота в азотную кислоту представляет то усложнение, что необходимо прибавлять [751] много кислорода и щелочи, долго пропускать электрические разряды и затем избавляться от остающегося от реакции кислорода. Все это сделано авторами неоднократно,

но путь этот гораздо сложнее и теоретически, и практически — сравнительно с получением при помощи магния. Из 100 об. воздуха путем превращения в HNO_3 (после поглощения избытка кислорода) получено 0,76 об. аргона.

[6] В этих и следующих опытах магний помещался в обыкновенную трубку из тугоплавкого стекла и накаливался в газовой печи до температуры, близкой к размягчению стекла. Ток его должен быть очень слаб (указателем служила трубка с небольшим количеством серной кислоты), иначе от теплоты, развиваемой образованием Mg^3N^2 (гл. 14, вын. 14), трубка расплавляется.

[752] [7] Наибольшая яркость спектра аргона достигается при упругости его в 3 мм, а для азота около 75 мм (Крукс). В выноске 16 bis, гл. 5 (стр. 166, 10 строка снизу) напечатано про спектр аргона, что «голубые линии, наблюдаемые в спектре азота», здесь произошла опечатка, пропущено «не», т. е. следует читать: «голубые линии, не наблюдаемые в спектре азота», потому что *общего* тождества голубых линий между аргоном и азотом нет. Однако заметим, что для азота известны довольно яркие линии с длинами волн 585, 574, 544, 516, 457, 442, 436 и 426, которые повторяются в спектрах (красном и синем) аргона, судя по данным Крукса (1895, см. далее), но, конечно, нельзя утверждать, что здесь будет полное совпадение, пока не будут сделаны в этом отношении специальные сравнения, которые желательны именно для голубовато-фиолетовой части спектра и особенно для линий 442—436, так как эти линии отличаются яркостью в спектрах как азота, так и аргона. Указанное выше предположение, что аргон, быть может, есть полимеризованный азот N^3 , образовавшийся из азота N^2 с выделением тепла, могло бы приобрести некоторую опору, если бы в спектрах обоих газов, при точном сличении, оказалось бы хотя некоторое количество совпадающих спектральных линий.

[8] В спектре аргона замечаются сперва, при начале наблюдений, линии азота, но чрез некоторое время, под влиянием платины (также Al и Mg, но с Mg является спектр водорода), спектр азота исчезает и остается чистый спектр аргона. Происходит ли при этом полимеризация или простое поглощение азота, мне кажется неясным, и, быть может, разъяснение этого обстоятельства принесет свою пользу для истории аргона. Желательно, например, знать: изменяется или нет объем аргона, когда он подвергнут первому действию искр?

[9] Крукс полагает, что в аргоне содержится смесь двух газов, но так как других наведений, кроме некоторых частных спектроскопических свойств, не имеется, то мы не останавливаемся над этим предположением.

[753] [10] Эта часть исследований Релея и Рамзая заслуживает особого внимания, так как до сих пор неизвестно ни одного газообразного вещества, которого частица содержала бы один атом. Если бы не существовало указанных

определений, можно было бы думать, что при плотности=20 аргон представляет сложную частицу и, быть может, есть сложное или полимерное тело, например N^3 или NX^n или вообще X^n , ныне же нельзя ничего иного допустить, как: 1) или то, что аргон есть особое, новое, совершенно необычайное элементарное вещество А, так как признать в нем смесь двух простых газов — нет оснований и поводов, или 2) предположить, что величина k (отношение теплоемкостей) зависит не только от числа атомов, содержащихся в частице, но и от запаса внутренней химич. энергии (внутреннего движения атомов в частице), свойственной атомам. При этом последнем предположении для частиц очень деятельных газообр. простых тел, можно ждать k меньшего, чем для других газов с равным числом атомов в частице. Таков и есть хлор, для которого $k=1,33$ (гл. 14, стр. 408, вын. 7). Для газов же с малою химич. энергиею, каков и есть аргон, тогда должно ждать высшего k . Мне кажется, что, определяя k для озона O^3 и серы S^6 (около 500°), можно было бы отчасти уяснить вопросы этого рода. Другими словами, я хочу сказать, что величина $k=1,6$, полученная для аргона, может быть, хотя только предположительно, согласована с гипотезою о том, что аргон есть N^3 , образующийся из N^2 с выделением тепла или с потерей энергии. Этой потере энергии отвечает полная потеря способности химически реагировать, и если запас химической энергии в обыкновенном азоте N^2 невелик, то, судя по всему, что стало известным, в аргоне этот запас еще меньше. Здесь, по поводу аргона, рождаются вопросы первостепенной важности, и надо полагать, что дальнейшее исследование этого предмета может их уяснить. Своими замечаниями я желаю только расчистить путь к этим дальнейшим успехам в изучении аргона и связанных с ним вопросов химии. Замечу, затем, что если аргон есть N^3 , образовавшийся с выделением тепла, то его превращение в азот N^2 и в азотистые соединения (например, BN или азотистый титан), быть может, будут происходить только при очень высоких температурах.

[11] Не имея ни малейшего повода сомневаться в точности определений Релея и Рамзая, я считаю необходимым указать лишь на то, что ныне (в феврале 1895 г.) мне известен лишь краткий реферат высокоуважаемых ученых, помещенный в *Proceeding's of Royal Society*, и в нем нет описания примененных способов и полученных результатов, в конце же (в *General Conclusions*) сами авторы высказывают некоторое сомнение в простоте природы аргона. При этом, как я полагаю (вын. 10), можно ждать зависимости k от химической энергии. сверх того, неясно — какую плотность газа приняли Релей и Рамзай определяя k ? (Если аргон есть N^3 , то его плотность будет близка к 21). По этому всему я и решаюсь высказать некоторое сомнение в том, что частица аргона содержит один атом.

[12] Если бы оказалось, что для аргона k менее 1,4 или что величина k зависит от химической энергии, то можно было бы допустить, что в частице аргона содержится не один, а несколько атомов, например, или N^3 (тогда плотность=21,

что близко к наблюдению) или X^6 , если чрез X означить элемент с *атомным* весом, близким к 6,7, а элементы от $H=1$ до $Li=7$, неизвестны и быть может возможны. Гипотеза $A=40$ вовсе [754] не дает места аргону в периодической системе. Если считать частицу аргона A^2 , т. е. атомный вес $A=20$, место аргону между $F=19$ и $Na=23$, как будто бы и представляется в VIII группе, но такое место аргона может находить оправдание только в том, что элементы с малым атомным весом относятся к числу типических, а в этих последних замечаются многие особенности свойств, как видно по сравнению N с другими элементами V группы или O с другими элементами VI группы. Помимо же этого, мне кажется, в смысле периодической законности, маловероятным помещение недейтельнейшего аргона в VIII группу между столь деятельными элементами, как фтор и натрий, так как представители этой группы, по величине атомного веса, как и по свойствам, составляют явные переходы от элементов последних групп нечетных рядов к элементам первых групп четных рядов, например:

группа	VI	VII	VIII	I	II
	Cr	Mn	Fe, Co, Ni	Cu	Zn.

Если же сопоставить подобным образом аргон:

VI	VII	VIII	I	II
$O=16$	$F=19$	$A=20$	$Na=23$	$Mg=24,$

то, хотя с численной стороны выйдет подобная же предыдущей последовательность, но со стороны химической и физической — совершенно иное, чем для предшествующего ряда, так как между свойствами O , F и Na , Mg вовсе нет такой степени сходства, как между Cr , Mn и Cu , Zn . Повторю, что только типический, характер элементов с малыми атомными весами может оправдать атомный вес $A=20$ и помещение аргона в VIII группу между типическими элементами; тогда O , F , A представят ряд газов.

Мне кажется более простым предположить, что аргон содержит N^3 особенно потому, что аргон содержится в азоте и им сопровождается, а все наблюдаемые свойства аргона этой гипотезе, по существу дела, не противоречат.

Эти замечания были мною написаны в начале февраля 1895 г., а 17 февраля (стар. стиля) я получил от профессора Рамзая уведомление (письмо его помечено 25 февраля нового стиля) о том, что «периодическая классификация совершенно отвечает его (аргона) атомному весу, и даже он дает новое доказательство закона периодичности», судя по исследованиям моих английских друзей и собратьев. Но в чем эти исследования состоят и каким именно образом в действительности получено упомянутое соглашение атомного веса аргона с периодическою законностью — в указанном письме не сообщается и остается ждать публикации новой работы лорда Релея и профессора Рамзая.

[13] Остается только весьма маловероятная возможность существования в аргоне смеси двух очень близких по свойствам газов.

[14] В дополнение к данным о сжиженных газах (см. гл. 2, вын. 29, стр. 97 и др.) приводим свод, данный Ольшевским:

	(<i>tc</i>)	(<i>pc</i>)	<i>t</i>	<i>t</i> ₁	<i>s</i>
N ²	—146°	35	—194°,4	—214°	0,885
CO	—139°,5	35,5	—190°	—207°	?
A	—121°	50,6	—187°	—189°,6	1,5
O ²	—118°,8	50,8	—182°,7	?	1,124
NO	—93°,5	71,2	—153°,6	—167°	?
CH ⁴	—81°,8	54,9	—164°	—158°,8	0,415

где под знаком *tc* даны температуры (критические) абсолютного кипения, *pc* — отвечающие им (критические) давления в атмосферах, *t* — темпер. кипения (при давл. 760 мм), *t*₁ — температура плавления и *s* — уд. вес в жидком состоянии при *t*.

Из сопоставления видно, что аргон по своим свойствам в жидком виде близок к кислороду (как и по растворимости), но все отвечающие ему температуры (*ts*, *t* и *t*₁) выше, чем для азота. Это вполне соответствует не только высшей плотности аргона, но и той гипотезе, что он содержит N³. А так как температура кипения аргона отличается от температуры кипения азота и кислорода лишь менее, чем на 10° и подмесь аргона невелика, то становится понятным то обстоятельство, что Дьюар (1894), специально старавшийся выделить подмеси жидкого азота и воздуха дробною перегонкою, не успел достичь этого результата, первые и последние порции были одинаковы и азот из воздуха не показал относительно сжижения разности от азота, полученного из его соединений даже после пропускания чрез трубку с накалившимся магнием. Однако остается не выясненным — почему оба вида азота после пропускания над магнием, как показали опыты Дьюара, приобретают некоторое, почти одинаковое, изменение своих свойств, не зависящее от появления небольшой подмеси водорода.

[755] *Последняя приписка* (19 марта 1895 года). В Отчетах (Comptes rendus) Парижской Академии наук от 18 (п. с.) марта 1895 г. явилась статья Бертело об введении аргона в реакцию с парами бензола под влиянием тихого разряда (см. стр. 142 и стр. 164), причем последовательно удалось ввести в реакцию до 83% взятого для опытов аргона, полученного (всего 37 куб. с.) от Гамзая, и с малым количеством остатка уже нельзя было продолжать исследования. Полученный продукт по виду (состав не мог быть изучен по малости количества) совершенно отвечал тому, что образуется в подобных же условиях от взаимодействия бензола с азотом (стр. 164). В этом наблюдении знаменитого французского химика должно, до некоторой степени, видеть оправдание того предположения,

которое высказано мною выше, а именно, что аргон представляет полимерное видоизменение азота и содержит в частице N^3 , тогда как в обычном азоте содержится N^2 . Если это предположение оправдается окончательно, то интерес аргона не только не умалится, но еще более возрастет. Однако для окончательного заключения должно ждать еще дальнейших наблюдений и подробных данных Релея и Рамзая.

Последние известия, полученные мною из Лондона, говорят о том, что проф. Рамзай из минерала клевита (содержащего PbO , UO^3 , Y^2O^3 и др.), при обработке серною кислоту извлек аргон и, судя по спектру, гелий (см. стр. 396, вын. 35). Накопление подобных новых сведений, конечно, после их подробного и многостороннего исследования, может значительно расширить запас химических познаний, которые, постоянно двигаясь вперед, не могут исчерпываться в данную эпоху «Основами химии», хотя, быть может, и будут служить новым подтверждением «периодической» законности элементов.

(«Основа химии», изд. 6, СПб., 1896, стр. 749—755)

3g

ПОПЫТКА ХИМИЧЕСКОГО ПОНИМАНИЯ МИРОВОГО ЭФИРА

(октябрь 1902 г.)

[5] Как рыба об лед испокон веков билась мысль мудрецов в своем стремлении к единству во всем, т. е. в искании «начала всех начал», но добились лишь того, что все же должна признавать нераздельную, однако и не сливаемую, познавательную троицу вечных и самобытных: вещества (материи), силы (энергии) и духа, хотя разграничить их до конца, без явного мистицизма, невозможно. Различение и даже противоположение, еще нередко встречающееся в виде остатка от средних веков, лишь материального от духовного или — что того менее обще — лишь покоя от движения, не выдержало пытливости мышления, потому что выражает крайность и, главное, потому, что покоя ни в чем, даже в смерти, найти не удастся, а духовное мыслимо лишь в абстракте, в действительности же познается лишь чрез материально ощущаемое, т. е. в сочетании с веществом и энергиею, которая сама по себе тоже не сознаваема

без материи, так как движение требует и предполагает движущееся, которое само по себе лишь мысленно возможно без всякого движения и называется веществом. Ни совершенно слить, ни совершенно отделить, ни представить какие-либо переходные формы для духа, силы и вещества не удастся никому, кроме явных мистиков и тех крайних, которые не хотят ничего знать ни про что духовное: разум, волю, желания, любовь и самосознание. Оставим этим мистикам их дуализм, а обратим внимание на то, что вечность, неизменную сущность, отсутствие нового происхождения или исчезновения и постоянство эволюционных проявлений или изменений признали люди не только для духа, но и для энергии или силы, равно как и для материи или вещества. Научное понимание окружающего, а потому и возможность обладания им для пользы людской, а не для одного простого ощущения (созерцания) и более или менее романтического (т. е. латинско-средневекового) описания, начинается только с признания исходной вечности изучаемого, как видно лучше всего над химией, которая как чистая, точная и прикладная наука — ведет свое начало от Лавуазье, признавшего и показавшего «вечность вещества», рядом с его постоянной, эволюционной изменчивостью. Такое, еще во многом смутное, но все же подлежащее уже анализу понимание исходной троицы познания (вещество, сила и дух) составляет основу современного реализма, глубоко отличающегося как от древнего, так и от еще недавнего, даже еще до ныне распространенного унитарного материализма, который все стремится познать из вещества и его движения *, и от еще более

* По Демокриту, писавшему лет за 400 до Р. Х.: «дух, как и огонь, состоит из мелких, круглых, гладких наиболее удобоподвижных, легко и всюду проникающих атомов, движение которых составляет явление жизни». Думаю, что ничего сколько-либо подобного этому не снилось даже в бреду ни одному современному естествоиспытателю и даже отъявленному материалисту новых времен. У классиков древности куча таких резких и лишних крайностей, которыми попутно (конечно, против воли разумных педагогов) и невольно заражается молодежь, когда в основу начального общего образования кладут обладание классической подготовкой. Классическая мудрость вошла во все реальное, но с классическими глупостями пора бы покончить, как кончили со многим и многим,

древнего и также кое-где еще не забытого унитарного же спиритуализма, все как будто понимающего, исходя из одного духовного. Думаю даже, что современный «реализм» яснее и полнее всего характеризуется признанием вечности, эволюций и связей: вещества, сил и духа.

Так, сколько я понимаю, мыслят вдумчивые естествоиспытатели — реалисты *, и это их в некоторой мере успокаивает, когда они изучают вещество, его формы и силы, в нем действующие, и когда они стремятся узнать их предвечные закономерности. Но у них есть свои побочные причины постоянного беспокойства. Их много. Одну из них выбираю предметом статьи, а именно мировой эфир, или просто «эфир». В известной краткой энциклопедии Ларусса (Pierre Larousse, Dictionnaire complet illustré), составляющей в некотором смысле экстракт и перечень современно-известного и признанного, вот как определяется «эфир» (éther): «жидкость невосомая, упругая, наполняющая пространство, проникающая во все тела и признаваемая физиками за причину света, тепла, электричества и проч.». Сказано немного, но достаточно для того, чтобы смущать вдумчивых естествоиспытателей. Они не могут не признать за эфиром свойств вещества (здесь «жидкости»), а в то же время придумали его, как мировую «среду», наполняющую все пустое пространство и все тела, чтобы уразуметь хоть сколько-нибудь при помощи движения этой среды передачу энергии на расстояния, и признали в этой среде разнообразные перемены строения (деформации) и возмущения (пертурбации), какие наблюдаются в твердых телах, жидкостях и газообразных веществах, чтобы ими толковать явления света, электричества и даже тяготения. В этой

неизбежным в первые периоды появления строгого мышления. Лучше уже сочинять новый вздор, чем повторять старый, приведший классиков к непрочности как в мышлении, так и в общественных отношениях.

* Но между истинными естествоиспытателями несомненно существуют, во-первых, невдумчивые эмпирики, во-вторых, материалисты и, в-третьих, свои спиритуалисты, но полагаю, что число невдумчивых быстро уменьшается, материалистов осталось очень уже немного, спиритуалистов же и подавно.

жидкой среде нельзя [7] показать весомости, если эта жидкость всюду и все проникает, как нельзя было знать весомости воздуха, пока не нашли воздушных насосов, способных удалять воздух. Но нельзя и отрицать весомости эфира, потому что со времен Галилея и Ньютона способность притягиваться, т. е. весить, составляет первичное определение вещества. Путем совокупности предположений В. Томсон (лорд Кельвин) пришел к выводу, что кубический метр эфира должен весить, примерно, не менее 0,000 000 000 000 000 1 грамма, если куб. метр воды весит около 1 000 000 граммов *, а для легчайшего — водородного — газа при 0° и при обыкновенном атмосферном давлении куб. метр весит около 90 граммов. В совершенно законном стремлении придать эфиру весомость или массу начинается то беспокойство вдумчивых естествоиспытателей, о котором сказано выше, потому что рождается вопрос: да при каком же давлении и при какой же температуре эфиру свойствен указанный вес? Ведь, и для воды и водорода при ничтожно малых давлениях или при громадных повышении температуры должно ждать такой же малой плотности, какая выше указана для эфира. Если дело идет о плотности эфира в междупланетном пространстве, то там и водяные пары, и водород не могут иметь, несмотря на низкую температуру, видимой, измеримой плотности, так как там давления, определяемые тяготением, ничтожны. Умственно можно представить, что междупланетное пространство наполнено такими разреженными остатками всяких паров и газов. Даже тогда получится согласие с известными космогоническими гипотезами Канта, Лапласа и др., стремящимися выяснить единство плана образования миров, поймется однообразие химического состава всей вселенной, указанное спектрометрическими исследованиями, так как по су-

* Другие, например, между русскими И. О. Янковский, в брошюре: «Плотность светового эфира» (Брянск, 1901 г. Эта брошюра стала мне известною только после окончания этой статьи), признают иную плотность эфира, чем В. Томсон, исходя из иных соображений. Для нашей цели важна не численная величина, а стремление найти ее, показывающее, что по общему сознанию эфир есть вещество весомое.

ществу установится обмен — чрез посредство эфира — между всеми мирами. Исследование упругости или сжимаемости газов под малыми давлениями, задуманное мною в 70-х годах и отчасти тогда же выполненное, имело, между прочим, целью проследить, насколько то возможно для имеющихся способов измерений малых давлений, изменения в газах, находящихся под малыми давлениями. Подмеченные для всех газов (мною с М. Л. Кирпичевым, 1874) так называемые положительные отступления от Бойль—Мариоттова закона, затем подтвержденные многими и, между прочим, Рамзаем (хотя до сих пор и непризнаваемые еще некоторыми исследователями), до некоторой степени указывают на единообразие поведения всех газов и на стремление их при уменьшении давления [8] к некоторому пределу в расширении, как есть предел для сгущения — в сжижении и критическом состоянии *. Но в наблюдении очень малых давлений встретились непреодолимые трудности, тем большие, что для определения очень малых давлений оказалось невозможным заменить ртуть более легкими жидкостями (например, серною кислотою или нефтяными маслами), потому что они оказались способными выделять из себя в манометрическую пустоту ничтожно малые, однако ясно видимые количества каких-то газов, хотя были предварительно неделями выдержаны при 100° в пустоте, доставляемой лучшими насосами. Таким образом практически оказалось невозможным сколько-либо точно измерять давления, меньшие, чем в десятые доли миллиметра высоты ртутного столба, а это — когда дело идет о разрежениях, подобных тем, какие надо предпо-

* Уже с 70-х годов у меня назойливо засел вопрос: да что же такое эфир в химическом смысле? Он тесно связан с периодическою системою элементов, ею и возбужден во мне, но только ныне я решаюсь говорить об этом. Сперва я полагал, что эфир есть сумма разреженнейших газов в предельном состоянии. Опыты велись мною при малых давлениях — для получения намеков на ответ. Но я молчал, потому что не удовлетворялся тем, что предоставлялось при первых опытах. Теперешний мой ответ иной, он тоже не вполне удовлетворяет меня. И я бы охотно еще помолчал, но у меня уже нет впереди годов для размышления и нет возможностей для продолжения опытных попыток, а потому решаюсь изложить предмет в его незрелом виде, полагая, что замалчивать — тоже неладно.

лагать даже на высоте 50 километров над уровнем наших морей — чересчур большие величины. Поэтому представление об эфире как сильно-разреженном газе атмосферы, не может донныне подлежать опытному исследованию и измерению, которые одни способны наводить (индуцировать) мысль на правильные пути и приводить затем к следствиям, опять подлежащим опытной и измерительной проверке.

Но и помимо этого, представление о мировом эфире, как предельном разрежении паров и газов, не выдерживает даже первых приступов вдумчивости — в силу того, что эфир нельзя представить иначе, как веществом, все и всюду проникающим; парам же и газам это не свойственно. Они сгущаемы при увеличении давлений, и их нельзя представить содержащимися во всех веществах, хотя они и широко распространены во всех телах природы, даже в аэролитах. Притом — и это, всего важнее — они, по своей химической природе и по своим отношениям к другим веществам, бесконечно разнообразны; эфир же однообразен всюду, насколько то нам известно. Будучи разнородны по своим химическим свойствам, известные нам пары и газы должны были бы химически разнообразно [воздействовать на тела, которые они проникают, если бы эфир был их совокупностью.

Прежде чем идти далее, считаю неизбежно необходимым оговориться в отношении здесь и далее вводимых мною химических[9] соображений. Избежать их при обсуждении мирового эфира было трудно, но во времена Галилея и Ньютона еще возможно. Ныне же это было бы противно самым основным началам дисциплины естественной философии, потому что со времен Лавуазье, Дальтона и Авогадро—Жерара химия получила все высшие права гражданства в обществе наук о природе и, поставив массу (вес) вещества во главе всех своих обобщений, пошла за Галилеем и Ньютоном. Мало того, чрез химию, только при ее приемах, действительно вкоренилось во всем естествознании стремление искать решение всяких задач, касающихся конечных, измеримых тел и явлений, в постижении взаимодействия беспредельно малых их отдельностей, называемых

атомами, но в сущности (по реальному представлению) мыслимых, как химически неделимые индивидуумы, ничего общего не имеющих с механически-неделимыми атомами древних метафизиков. Доказательства этому последнему многочисленны, но достаточно упомянуть о том, что современные атомы не раз объясняли вихревыми кольцами (vortex), что и поныне живо стремление понять сложение химических атомов или друг из друга, или из «первичной материи» и что как раз в последнее время, особенно по поводу радиоактивных веществ, стали признавать деление химических атомов на более мелкие «электроны», а все это логически не было бы возможно, если бы «атомы» признавались механически неделимыми. Химическое мирозерцание можно выразить образно, уподобляя атомы химиков небесным телам: звездам, солнцу, планетам, спутникам, кометам и т. п. Как из этих отдельностей (индивидуумов) слагаются системы, подобные солнечной или системам двойных звезд, или некоторым созвездиям (туманностям) и т. п., так представляется сложение из атомов целых частиц, а из частиц тел и веществ. Это для современной химии не простая игра слов или не одно уподобление, а сама реальность, руководящая всеми исследованиями, всякими анализами и синтезами химии. ☉ У нее свой микрокосм в невидимых областях, и, будучи архиреальной наукою, она все время оперирует с невидимыми своими отдельностями, вовсе не думая считать их механически неделимыми. Атомы и частицы (молекулы), о которых неизбежно говорится во всех частях современной механики и физики, не могут быть чем-либо иным, как атомами и частицами, определяемыми химией, потому что того требует единство познания. Поэтому и метафизика нашего времени, если желает помогать познанию, должна понимать атомы так же, как их понимать могут естествоиспытатели, а не на манер древних метафизиков китайско-греческого образца. Если Ньютоново всемирное тяготение реально раскрыло силы, всегда действующие даже на беспредельно больших расстояниях, то познание химии, внутреннее Лавуазье, Дальтоном и Авогадро—Жераром, раскрыло силы, всегда действующие на неизмеримо малых расстояниях, и показало

как громадность [10] этих сил (что видно, например, из того, что силами этими легко сжижаются газы, подобные водороду, едва недавно сжиженному совокупностью физических и механических усилий), так и превращаемость их во все прочие виды проявления энергии, так как химическими силами (например при горении) достигаются механические и физические. Поэтому все современные основные понятия естествознания — следовательно, и мировой эфир — неизбежно необходимо обсудить под совокупным воздействием сведений механики, физики и химии, и, хотя понятие об эфире родилось в физике, и хотя скептическая индифферентность старается во всем усмотреть «рабочую гипотезу», вдумчивому естествоиспытателю, ищущему саму действительность, какова она есть, и не довольствующемуся смутными картинами волшебного фонаря фантазии, хотя бы украшенного логичнейшим анализом, нельзя не задаваться вопросом: что же такое это за вещество в химическом смысле?

Моя попытка и начинается с этого вопроса.

Ранее, чем излагать свой посильный ответ на вопрос о химической природе эфира, считаю долгом высказаться о мнении, которое читал между строк и не раз слышал от своих ученых друзей, верящих в единство вещества химических элементов (или простых тел) и в происхождение их из одной первичной материи. Для них эфир содержит эту первичную материю в несложившемся виде, т. е. не в форме элементарных химических атомов и образуемых ими частиц и веществ, а в виде составного начала, из которого сложились сами химические атомы. Нельзя не признать в таком воззрении увлекательной стороны. Как миры представляют иногда сложившимися из разъединенных тел (твердой космической пыли, болидов и т. п.), так атомы представляют происшедшими из первичного вещества. Сложившиеся миры остаются, но рядом с ними остается в пространстве космическая пыль, кометы, болиды и т. п. материалы, из которых предполагается их сложение уже многими. Так остаются и сложившиеся атомы, но рядом с ними сохранился и между ними движется их материал, т. е. всепроникающий и первозданный эфир. Одни при этом полагают, что есть ряд видимых явлений, при кото-

рых атомы рассыпаются в свою пыль, т. е. в первичную материю, как рассыпаются кометы в потоки падающих звезд. Химики и физики, так думающие, представляют, что как геологические изменения или как сложение и распадение миров идут перед нашими глазами, так пред нами же в тиши разрушаются и вновь слагаются и атомы в своей вечной эволюции. Другие, не отрицая такой возможности — в виде особо редкого и исключительного случая, считают мир атомов сложением в твердь прочно и полагают невозможным направить опыт на то, чтобы уловить это, т. е. считают невозможным на опыте рассыпать атомы в первичную материю или образовать из нее на наших глазах новые атомы [11] химических элементов, т. е. процесс их происхождения понимают раз бывшим и законченным навсегда, а в эфире видят остатки, отбросы. С последними — реалистами не приходится считаться, потому что при таком представлении мыслители руководятся не следствиями из наблюдений или опытов, а только воображением, свобода которого обеспечена в республике науки. Но с первыми, т. е. с истинными поклонниками продолжающейся эволюции вещества атомов, считаться химическому реализму неизбежно, потому что исходные положения нашей науки состоят не только в том, что вся общая масса вещества постоянна, но постоянны и те формы вещества, которые понимаются как элементарные атомы и в отдельности являются как «тела простые», признаваемые неспособными превращаться друг в друга. Если бы эфир происходил из атомов и атомы из него слагались, то нельзя было бы отрицать образование новых, небывалых атомов и должно было бы признавать возможность исчезания части простых тел, взятых в дело, при тех или иных наблюдениях и опытах. Давно-давно масса людей, по старому предрассудку, верит в такую возможность и, если бы это мнение не сохранялось в наши дни, не являлись бы Емменсы в С.А.С. Штатах, стремящиеся, по манере алхимиков, превратить серебро в золото, или такие ученые, как Фиттика (F. Fittica), в Германии, который еще недавно, в 1900 году, старался доказывать, что фосфор может превращаться в мышьяк. Множество случаев подобного превращения одних простых тел в другие опи-

сывалось в те 50 лет, в течение которых я внимательно слежу за химической литературой. Но каждый раз, при тщательном исследовании подобных случаев, оказывалась или простая ошибка предубеждения, или недостаточная точность исследования, и вновь * защищать индивидуальную самобытность химических элементов я здесь не предполагаю. Мне следовало, однако, напомнить об этом, рассматривая эфир, потому что, помимо химической бездоказательности, мне кажется, невозможно сколько-либо реальное понимание эфира, как первичного вещества, потому что у веществ первейшими принадлежностями должно считать массу или вес и химические отношения: — первую для понимания большинства явлений при всех расстояниях, вплоть до бесконечно больших, а вторые — при расстоянии неизмеримо малых или соизмеримых с величинами тех мельчайших отдельностей, которые называют атомами. Если бы дело шло об одном том эфире, ко[12]торый наполняет пространство между мировыми телами (солнцем, планетами и т. п). и передает между ними энергию, то можно было бы — с грехом пополам, ограничиваясь только предположением о массе, не касаясь его химизма, можно было бы даже считать эфир содержащим «первичную материю», как можно говорить о массе планеты, не касаясь ее химических составных начал. Но вполне, так сказать, бескровный, ближе ничем не определяемый эфир окончательно теряет всякую реальность и составляет причину беспокойства вдумчивых естествоиспытателей, лишь только спускаемся с неба на землю и признаем его проникающим все тела природы. Необходимость легкого и полного проникновения всех тел эфиром следует признать не только ради возможности понимания множества общеизвестных физиче-

* Об этом, еще и доныне нередко выплывающем из безбрежного океана мысли, предубеждении я, с своей стороны, высказался со всею возможною для меня ясностью в одном из фарадеевских чтений в лондонском химическом обществе 24 мая 1889 г. (см. Менделеев: «Два лондонских чтения») и в особой статье «Золото из серебра», помещенной в «Журнале журналов» 1897 г. (редактировавшемся проф. Тархановым), а потому не считаю надобным возвращаться к этому, мне кажется, скучному предмету.

ских явлений, начиная с оптических (над чем не считаю надобным останавливаться), но и по причине великой упругости и, так сказать, тонкости эфирного вещества, атомы которого всегда и все представляют себе не иначе, как очень малыми сравнительно с атомами и частицами химически известных веществ, т. е. подобными аэролитам среди планет. Притом такая проницаемость эфиром всех тел объясняет и невозможность уединить это вещество, как нельзя собрать ни воды, ни воздуха в решетке, каким для эфира должно считать всякие твердые или иные вещества и преграды. Способность эфира проникать всюду, во все тела можно, однако, понимать, как высшую степень развития того проникновения газов чрез сплошные преграды, которое Грем изучал для каучука в отношении многих газов, а Деви́ль и др. нашли для железа и платины по отношению к водороду *.

Обладая малым весом атома и низшею из всех известных газов плотностью, водород не только вытекает или диффундирует сильнее или быстрее всяких других газов чрез малейшие отверстия, но способен проникать и чрез сплошные стенки таких металлов, как платина и особенно палладий, чрез которые другие газы не проникают. Но тут несомненно действует не только быстрота движения частиц водорода, тесно связанная с его малою плотностью, но и химическая способность того же разряда, которая проявляется как при образовании сложных тел, содержащих водород, так и при образовании растворов, сплавов и тому подобных, так называемых, неопределенных соединений. Механизм этого проникновения можно представить подобным — на поверхности проницаемого тела — растворению газа в жидкости, т. е. вскакиванию его частиц в промежутки между частицами жидкости, замедлению движения (отчасти некоторому сгущению газа) и такому или иному согласованию движений обоих видов частиц. В массе проницаемого [13] тела сжатый газ, поглощенный на поверхности прикосновения, конечно, распро-

* Ныне (с 1904 г.) доказана проницаемость газов при повышенной температуре не только для стекла, фарфора и т. п., но и для кварца.

страняется во все стороны, диффундируя от слоя к слою, если в опытах Робертс-Аустена даже золото диффундировало в твердом свинце на основании тех же сил. Наконец, на другой поверхности проницаемого тела сжатый газ находит возможность вырваться на большую свободу и, пока будет накапливаться до исходного давления, станет проникать туда, где его нет или где его мало, т. е. входить в преграду будет более со стороны превышающего давления, чем в обратном направлении. Когда же давления уравниются, наступит не покой, а подвижное равновесие, т. е. с каждой стороны в преграду будет проникать и выбывать одинаковое число частиц или атомов. Допуская, а это необходимо, проницаемость эфира в отношении ко всем веществам, должно приписать ему, прежде всего, легкость и упругость, т. е. быстроту собственного движения, еще в большем развитии, чем для водорода, и, что всегда важнее, ему должно приписать еще меньшую, чем для водорода, способность образовывать с проницаемыми телами определенные химические соединения, так как эти последние характеризуются именно тем, что разнородные атомы образуют системы или частицы, в которых вместе или согласно движутся различные элементы, как солнечная система характеризуется зависимым, согласным и совместным движением образующих ее многих светил. А так как надо предполагать, что такое совместное движение водорода, например, с палладием, им проницаемым, действительно совершается для тех атомов водорода, которые находятся в среде атомов палладия, и что водород с палладием дает свое определенное соединение Pd^2H (или какое иное), но при нагревании оно легко диссоциирует, то следует, мне кажется, допустить, что атомы эфира в такой высокой мере лишены этой, уже для водорода слабой, способности к образованию определенных соединений, что для них всякая температура есть диссоциационная, а потому ничего, кроме некоторого сгущения в среде атомов обычного вещества, для эфира признать нельзя.

Такое допущение, т. е. отрицание для вещества или для атомов эфира всякой склонности к образованию сколько-либо стойких соединений с другими химическими элементами, еще несколько лет

тому назад должно было бы считать совершенно произвольным, а потому и мало вероятным даже гипотетически, так как все известные еще недавно простые тела и элементы, так или иначе, труднее или легче и прочнее или шатче, прямо или косвенно вступали во взаимные соединения, и тогда представить вещество, вовсе лишенное склонности подвергнуться под влиянием других веществ какому-либо химическим изменениям и чуждое способности образовывать сложные частицы, — было бы чересчур смело и лишено всякой реальности, т. е. чуждо известной действительности. Но вот в 1894 г. лорд Релей и проф. [14] Рамзай открывают в воздухе аргон и определяют его, как недейтельнейшее из всех известных газообразных и всяких иных веществ. Скоро затем последовало открытие Рамзаем гелия, который по его яркому спектру Локьер предчувствовал, как особое простое тело на солнце; а затем Рамзай и Траверс открыли в сжиженном воздухе еще три таких же недейтельных, как аргон, газа: неон, криптон и ксенон, хотя содержание их в воздухе ничтожно мало и должно считаться для гелия и ксенона миллионными долями по объему и весу воздуха *. Для этих пяти новых газов, составляющих, вместе с открытием радиоактивных веществ, одни из блистательнейших опытных открытий конца XIX века, до сих пор не получено никаких сложных соединений, хотя в них ясно развита способность сжижаться и растворяться, т. е. образовывать так называемые неопределенные, столь легко диссоциирующие, соединения. Поэтому ныне, с реальной точки зрения, уже смело можно признавать вещество эфира лишенным — при способности проникать все вещества — способности образовывать с обычными химическими атомами какие-либо стойкие химические соединения. Следовательно, *мировой эфир можно представить, подобно гелию и аргону, газом, не способным к химическим соединениям.*

Оставаясь на чисто химической почве, мы старались сперва показать невозможность понимания эфира ни как рассеянный пар

* Газы аргоновой группы описаны подробнее в последних изданиях моего сочинения «Основы химии».

или газ всюду распространенных веществ, ни как атомную пыль первичного вещества, из которого нередко еще доныне многие признают сложение элементарных атомов, а потом пришли к заключению о том, что в эфире должно видеть вещество, лишенное способности вступать в сколько-либо прочные определенные химические соединения, что свойственно недавно открытым гелию, аргону и их аналогам.

Это первый этап на нашем пути; на нем, хотя недолго, необходимо остановиться. Когда мы признаем эфир газом — это значит прежде всего, что мы стремимся отнести понятие о нем к обычным, реальным понятиям о трех состояниях веществ: газообразном, жидком и твердом. Тут не надо признавать, как то делает Крукс, особого четвертого состояния, ускользающего от реального понимания природы вещей. Тайнственная, почти спиритическая подкладка с эфира при этом допущении скидывается. Говоря, что это есть газ, очевидно, мы признаем его «жидкостью» в широком смысле этого слова, так как газы вообще суть упругие жидкости, лишенные сцепления, т. е. той способности настоящих жидкостей, которая проявляется в виде свойства образовывать — в силу сцепления — капли, подниматься в волосных (капиллярных) трубках и т. п. У [15] жидкостей мера сцепления есть определенная, конечная величина, у газов она близка к нулю или, если угодно, величина очень малая. Если эфир — газ, то, значит, он имеет свой вес; это неизбежно приписать ему, если не отвергать ради него всей концепции естествознания, ведущего начало от Галилея, Ньютона и Лавуазье. Но если эфир обладает столь сильно развитою проницаемостью, что проходит чрез всякие оболочки, то нельзя и думать о том, чтобы прямо из опыта найти его массу в данном количестве других тел, или вес его определенного объема — при данных условиях, а потому должно говорить не об невесомом эфире, а только о невозможности его взвешивания. Конечно, тут скрыта своя гипотеза, но совершенно реальная, а не какая-то мистическая, внушающая сильное беспокойство вдумчивым естествоиспытателям.

Все предшествующее, мне кажется, не только не противоречит общераспространенному представлению о мировом эфире, но прямо с ним согласуется. Добавка, нами сделанная, стремящаяся ближе реализовать понятие об эфире, состоит только в том, что мы пришли к необходимости и возможности приписать эфиру свойства газов, подобных гелию и аргону, и в наивысшей мере неспособность вступать в настоящие химические соединения. Над этим понятием, составляющим центральную посылку моей попытки, необходимо остановиться подробнее, чем над какою-либо иною стороною сложного и важного предмета, например, над сопротивлением эфирной среды движению небесных светил, над следованием за Бойль—Мариоттовым или Ван-дер-Ваальсовым законом, над громадною упругостью массы эфира, над мерою его сгущения и упругостью в разных телах и в небесном пространстве и т. п. Все такие вопросы придется так или иначе умственно решать и при всяком ином представлении об эфире, как весомом, но не взвешиваемом веществе. Мне кажутся все эти стороны доступными для реального обсуждения уже ныне, но они завлекли бы нас слишком далеко и все же основной вопрос — о химическом составе эфира — остался бы при этом висеть в пустоте, а без него не может быть, на мой взгляд, никакой реальности в суждении об эфире; после же такого или иного ответа на этот вопрос, быть может, удастся двинуться дальше в реальном понимании других отношений эфира. Поэтому далее я стану говорить только о своей попытке понять химизм эфира, исходя из двух основных положений, а именно: 1) эфир есть легчайший — в этом отношении предельный — газ, обладающий высокою степенью проницаемости, что в физико-химическом смысле значит, что его частицы имеют относительно малый вес и обладают высшею, чем для каких-либо иных газов, скоростью своего поступательного движения *, и 2) эфир

* Мне кажется мыслимым, что мировой эфир не есть совершенно однородный газ, а смесь нескольких, близких к предельному, т. е. составлен [16] подобно нашей земной атмосфере из смеси нескольких газов. Но, допустив это, мы бы усложнили еще более рассмотрение предмета, а потому, ради упрощения, я говорю далее лишь об однородном предельном газе, могущем представлять собою свойства, принадлежащие эфиру.

есть простое тело, лишенное способности [16] сжиматься и вступать в частичное химическое соединение и реагирование с какими-либо другими простыми или сложными веществами, хотя способное их проникать, подобно тому, как гелий, аргон и их аналоги способны растворяться в воде и других жидкостях.

Дальнейшие стороны моей попытки — понять природу эфира — так тесно связаны с гелием, аргоном и их аналогами и с периодической системой элементов, что мне ранее, чем идти вперед, необходимо особо остановиться над этими предметами и их взаимною связью.

Когда, в 1869 г., на основании сближений, подмеченных уж Дюма, Ленсеном, Петтенкофером и другими, между величинами атомных весов сходственных элементов, мною была выставлена периодическая зависимость между свойствами всех элементов и их истинными (т. е. по системе Авогадро—Жерара с дополнениями Канницаро и с изменениями, вызываемыми периодическою законностью) атомными весами, не только не было известно ни одного элемента, неспособного образовать определенные сложные соединения, но нельзя было даже и подозревать возможности существования подобных элементов. Поэтому в периодической системе, данной мною в том виде, какой она сохранила и до сих пор, а именно при расположении по группам, рядам и периодам (см. 1-е издание книги моей «Основы химии», выпуск 3-й, вышедший в 1870 году, и статьи мои в журнале Русского Химического Общества 1869 г. ☉), система элементов начиналась с группы I-й и с ряда 1-го, где помещался и до сих пор помещается водород, легчайший из элементов, судя по атомному весу, и легчайший газ, судя по плотности, — при данных давлении и температуре. Никогда мне в голову не приходило, что именно водородом должен начинаться ряд элементов, хотя легче его не было и еще поныне между известными нет ни одного другого элементарного или сложного газа. Оставаясь на реальной почве, я решался предсказывать не только существование неизвестных элементов в среде известных, но и их свойства, как химические, так и физические, для них самих в свободном состоянии (простых тел) и для их соединений. Это, как известно, оправдалось последующими открытиями: галлия — Лекоком де

Боабодраном,[©] скандия — Нильсоном и, блистательнее всего, германия — Клементом Винклером, моим (ныне уже скончавшимся) хорошим другом и научным собратом. Предсказания эти были, по существу, тем, что называется в математике интерполированием, т. е. нахождением, промежуточных точек на основании крайних, когда известен закон (или направление кривой, его выражающей), по которому точки следуют друг за другом. Поэтому оправдание предсказанного есть не что иное, как способ утверждения законности, и, следовательно, теперь можно смело полагаться на то, что в 1869—1871 гг. было только вероятным, и уверенно признавать, что химические элементы и их соединения находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов. Эксполлировать, т. е. находить точки вне пределов известного, нельзя было на основании еще неупроченной законности. Но когда она утвердилась, можно на это решиться, и то, что дальше будет сказано об эфире, как элементе, гораздо более легком, чем водород, составляет такое эксполлирование. Решимость моя, при той осторожности, какая должна быть свойственна всякому деятелю науки, определяется двумя соображениями. Во-первых, я думаю, что откладывать — по старости лет — мне уже нельзя. А, во-вторых, за последнее время стали много и часто говорить о раздроблении атомов на более мелкие электроны, а мне кажется, что такое дробление должно считать не столько метафизическим, сколько метакимическим представлением, вытекающим из отсутствия каких-либо определенных соображений, касающихся химизма эфира, и мне захотелось на место каких-то смутных идей поставить более реальное представление о химической природе эфира, так как, пока что-нибудь не покажет либо превращения обычного вещества в эфир и обратно, либо превращения одного элемента в другой, всякое представление о дроблении атомов должно считать, по моему мнению, противоречащим современной научной дисциплине, а те явления, в которых признается дробление атомов, могут быть понимаемы, как выделение атомов эфира, всюду проникающего и признаваемого всеми. Словом, мне кажется, хотя рискованным, но своевременным говорить о химической природе эфира,

тем более, что, сколько мне известно, об этом предмете еще никто не говорил более или менее определенно. Когда я прилагал периодический закон к аналогам бора, алюминия и кремния, я был на 33 года моложе, во мне жила полная уверенность, что рано или поздно предвидимое должно непременно оправдаться, потому что мне все там было ясно видно. Оправдание пришло скорее, чем я мог надеяться. Теперь же у меня нет ни прежней ясности, ни бывшей уверенности. Тогда я не рисковал, теперь рискую. На это надобна решимость. Она пришла, когда я видел радиоактивные явления, как объяснено в конце статьи, и когда я сознал, что откладывать мне уже невозможно и что, быть может, мои несовершенные мысли наведут кого-нибудь на путь более верный, чем тот возможный, какой представляется моему слабеющему зрению.

Первоначально я выскажусь о положении гелия, аргона и их аналогов в периодической системе элементов, потом о представляемом мною месте эфира в той же системе, а закончу несколькими беглыми замечаниями по поводу ожидаемых свойств эфира, [18] основанных на понятии о нем, выводимом из его положения в этой системе.

Когда в 1895 г. дошли до меня первые сведения об аргоне и его беспримерной химической инертности (он ни с чем, ни при каких условиях не реагирует), мне казалось законным сомневаться в элементарной простоте этого газа, и я предполагал, что аргон можно считать полимером азота N^3 , как озон O^3 есть полимер кислорода O^2 , но с тем различием, что озон происходит, как известно, из кислорода с присоединением — как говорится — тепла, т. е. выделяет на данный свой вес более тепла, вступая в реакции, одинаковые с кислородом, чем кислород при том же весе, а аргон можно было представить, как азот, потерявший тепло, т. е. еще менее энергичный, чем обычный азот. Этот последний всегда служил в химии образцом химической инертности, т. е. простым телом, очень трудно вступающим в реакции, и если бы представить, что его атомы, уплотняясь при полимеризации из N^2 в N^3 , теряют теплоту, можно было ждать вещества еще в высшей мере инертного, т. е. еще более сопротивляюще-

гося воздействию других веществ. Так, кремнезем, происходящий с отделением тепла из кремния и кислорода, менее последних способен к химическим реакциям. Подобное же представление о природе аргона и о связи его с азотом высказано было затем известнейшим ученым Бертелло. Теперь, уже давно, я отказался от такого мнения о природе аргона и соглашаюсь с тем, что это есть самостоятельное элементарное вещество, как это с самого начала утверждал Рамзай. Поводов к такой перемене было очень много. Главнейшими служили: 1) несомненная уверенность в том, что плотность аргона гораздо менее 21, а именно, вероятно, лишь немногим более 19, если плотность водорода принять за 1, а для N^3 надо ждать плотности около 21, так как вес частицы $N^3 = 3 \cdot 14 = 42$, а плотность близка к половине веса частицы; 2) гелий, открытый тем же Рамзаем в 1895 г., представляет плотность, по водороду, около 2-х и обладает такою же полною химическою инертностью, как и аргон, а для него нельзя уже было реально мыслить о сложности частицы и ею объяснять инертность; 3) такую же инертность Рамзай и Траверс нашли для открытых ими неона, криптона и ксенона, и что пригодно было для аргона — было не применимо к ним; 4) самостоятельные особенности спектра каждого из указанных пяти газов, при полной их неизменности от ряда электрических искр, убеждали, что это целая семья элементарных газов, глубоко отличающихся от всех, до тех пор известных, своею полною химическою инертностью, и 5) постепенность и определенность физических свойств в зависимости от плотности и от веса атома * дополняют, благодаря [19] трудам того же Рамзая, уверен-

* Зависимость между атомным весом и плотностью газов определяется, как известно, законом Авогадро—Жерара при помощи веса частицы, а так [19] как частичный вес для простых тел равен некоторому целому числу n , умноженному на атомный вес, то надо лишь знать это n , чтобы судить по атомному весу о плотности. Если и атомный вес и плотность выразить по водороду, то плотность $= \frac{n}{2} A$, где A есть атомный вес. Для водорода, кислорода, азота и т. п. простых газов n (число атомов в частице) $= 2$, а потому плотность $= A$. Но для ртути, цинка и т. п., равно как для гелия, аргона и т. п., $n = 1$ (т. е. в их частице 1 атом),

ность в том, что здесь дело идет о простых телах, самобытность которых, при отсутствии химических превращений, и можно было утверждать только постоянством физических признаков. Укажем для примера на изменение температуры кипения (при давлении в 760 миллим.) или той, при которой достигается упругость, равная атмосферной, и могут существовать — при указанном давлении — как жидкая, так и газообразная фазы:

	Гелий.	Неон.	Аргон.	Криптон.	Ксенон.
Химич. знак и состав частицы . .	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Вес атома и частицы, считая O = 16*	4,0	19,9	38 **	81,8	128
Наблюдаемая плотность, считая H = 1	2,0	9,95	18,8	40,6	63,5
Наблюдаемая температура кипения	ниже —262°	—239°	—187°	—152°	—100°

Это напоминает то, что известно для галлоидов:

	Фтор.	Хлор.	Бром.	Иод.
Состав частицы	F ²	Cl ²	Br ²	I ²
Вес частицы	38	70,9	159,9	254
Плотность газа или пара	19	35,5	80	127
Температура кипения	—187°	—34°	+58°,7	+183°,7

а потому для них плотность (по водороду) равна половине атомного веса (по водороду). О том, что частицы аргона и его аналогов содержат по одному атому, суждение получено на основании сравнительного изучения физических свойств этих газов.

* Укоренившееся за последнее время обыкновение принимать атомный вес кислорода ровно за 16, причем для водорода получается не 1, а 1,008, — основывается на том, что с водородом соединяются лишь немногие элементы, а с кислородом огромное большинство. Со своей стороны, я принял охотно такое предложение еще по той причине, что оно уже отчасти клонится к тому, чтобы лишить водород того исходного положения, которое он давно занимает, и заставить ждать элементов еще с меньшим, чем у водорода, весом атома, во что я всегда верил и что положено в основу этой статьи.

** Надо полагать, что наблюдаемая плотность аргона (19,95) немного выше действительной и что это относится и к весу атома аргона, как принято было мною в седьмом издании «Основы химии», 1902 г., стр. 181.

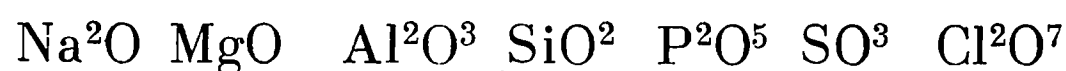
В обеих группах температура кипения явно возрастает по мере увеличения атомного или частичного веса *. Когда же получи[20]лось убеждение в элементарности аналогов аргона и в том, что все эти газы отличаются по своей исключительной инертности, стало необходимым ввести эту группу аналогов в систему элементов и притом отнюдь не в одну из известных групп элементов, а в особую, потому что здесь проявились новые, совершенно до сих пор неизвестные химические свойства, а периодическая система и сводит в одну группу элементы, сходственные переее всего в их коренных химических свойствах, исходя не из этих свойств, а из величины атомного веса, на взгляд — до закона периодичности — не связанного с этими свойствами никакими прямыми связями. Испытание было критическим, как для периодической системы, так и для аналогов аргона. Оба новичка с блеском выдержали это испытание, т. е. атомные веса (по плотности), из опыта найденные для гелия и его аналогов, оказались прекрасно отвечающими периодической законности.

Хотя я должен предполагать, что сущность периодической системы известна читателям, но все же считаю излишним напомнить о том, что, располагая элементы по величине их атомного веса, легко заметить, что не только сходственные изменения химических свойств периодически повторяются, но и порядок, отвечающий возрастанию атомных весов, оказывается точно отвечающим порядку по способности элементов к соединениям с разными другими элементами, как видно из простейшего примера. По величине атомного веса (отбрасывая мелкие дробы — ради наглядности) все элементы, имеющие атомные веса не менее 7 и не более 35,5, располагаются в 2 ряда:

Литий	Бериллий	Бор	Углерод	Азот	Кислород	Фтор
Li = 7,0	Be = 9,1	B = 11,0	C = 12,0	N = 14,0	O = 16,0	F = 19,0
Na = 23,0	Mg = 24,3	Al = 27,0	Si = 28,4	P = 31,0	S = 32,1	Cl = 35,5
Натрий	Магний	Алюминий	Кремний	Фосфор	Сера	Хлор

* Примечательно притом, что у аргона Ar и фтора F² частичный вес почти одинаков и оба кипят при —187° (примерно как N² и CO, которые кипят около

Каждая пара представляет сходство коренных свойств, но особенно видно это по высшим солеобразным окислам, т. е. таким, которые содержат наиболее кислорода и способны давать соли. Они для элементов последнего ряда:



и если состав всех представить с двумя атомами элемента:



то тотчас видим, что порядок по величине атомных весов совершенно точно отвечает арифметическому порядку чисел от 1 до 7, а потому, не входя в рассмотрение усложняющих обстоятельств (например, водородных соединений, перекисей, различия больших и малых периодов, металлического характера, физических свойств и т. п.), естественно было назвать группы аналогов цифрами, означаемыми обыкновенно римскими цифрами, от I до VII, и если говорится, что фосфор относится к V группе, это значит, что он дает, как высший солеобразный окисел, P^2O^5 . Если же аналоги аргона вовсе не дают соединений, то очевидно, что их нельзя включить ни в одну из групп ранее известных элементов, и для них должно открыть особую *группу нулевую* *, чем уже сразу выразится индифферентность этих элементов, а при этом неизбежно было ждать для элементов этой группы атомных весов меньших, чем у таких элементов I группы, каковы: Li, Na, K, Rb и Cs, но больших, чем для соот-

—193°), но закон изменения температур кипения в обеих группах явно различный.

* Сколько мне известно, в литературе предмета первое упоминание нулевой группы сделано было г. Эррера в заседании 5 марта 1900 года в Бельгийской Академии (Academie royale de Belgique, Bulletin de la classe des sciences, 1900, page 160). Это положение аргоновых аналогов в нулевой группе составляет строго логическое следствие понимания периодического закона, а потому (помещение в группу VIII явно неверно) принято не только мною, но и Браунером, Пиччини и др.

ветственных галоидов: F, Cl, Br, J *. Это априорное суждение было оправдано действительностью, как видно из следующего сопоставления:

Галоиды.	Аналоги аргона.	Щелочные металлы.
—	He = 4,0	Li = 7,03
F = 19,0	Ne = 19,9	Na = 23,05
Cl = 35,45	Ar = 38	K = 39,1
Br = 79,95	Kr = 81,8	Rb = 85,4
J = 127 **	Xe = 128	Cs = 132,9

Пяти давно известным щелочным металлам ответило и пять вновь найденных аналогов аргона, и в атомных весах ясно виден один и тот же общий закон периодичности. Но галоиды и щелочные металлы представляют наиболее сильно развитую способность реагировать и притом, так сказать, до некоторой степени противоположную; одни представляют особо развитую способность реагировать со всеми металлами, другие с металлоидами; первые являются на аноде, вторые на катоде и т. д. Поэтому их необходимо поставить по краям периодической системы на концах периодов, что и выражается в наиболее полной форме периодической системы.

* Сопоставление ат. весов аргоновых элементов с ат. весом галоидов и щелочных металлов словесно сообщил мне 19 марта 1900 года проф. Рамзай в Берлине, а потом напечатал об этом в «Philosophical Transactions». Для него это было весьма важно, как утверждение положения вновь открытых элементов среди других известных, а для меня, как новое блистательное утверждение общности периодического закона. С своей стороны я молчал, когда мне не раз выставляли аргоновые элементы, как укор периодической системе, потому что я поджидал, что скоро обратное всем будет видимо.

** Хотя из данных Стаса и новых (1902 г.) определений Ладенбурга и др. следует, что атомный вес иода немного менее 127 (126,96—126,88), но я полагаю, что он не менее, а пожалуй более 127, потому что, очистив от хлора, Ладенбург сушил свой иод над хлористым кальцием, а это должно вновь [22] вводить в иод хлор, понижающий атомный вес иода, как можно судить по прекрасным наблюдениям А. Л. Потылицына над мерою вытеснения одних галоидов другими. Атомные веса даны с таким числом знаков, что в последней цифре можно признать еще некоторую погрешность.

[22] Хотя такое распределение элементов лучше всего выражает периодический закон, но нагляднее нижеследующее, помещенное на стр. 25,[⊙] *распределение по группам и рядам*, где под знаками *x* и *y* я уже означил ожидаемые ныне мною, еще неизвестные элементы, с атомными весами меньшими, чем у водорода. [⊙]

Сводя вышесказанное о группе аргоновых элементов, должно прежде всего видеть, что такой нулевой группы, какая им соответствует, невозможно было предвидеть при том состоянии знаний, какое было при установке в 1869 году периодической системы, и хотя у меня мелькали мысли о том, что раньше водорода можно ждать элементов, обладающих атомным весом менее 1, но я не решался высказываться в этом смысле по причине гадательности предположения и особенно потому, что тогда я остерегся испортить впечатление предполагавшейся новой системы, если ее появление будет сопровождаться такими предположениями, как об элементах легче-чайших, чем водород. Да притом в те времена мало кто интересовался природою эфира, и к нему не относили электрических явлений, что в сущности и придало эфиру особый и новый интерес. Теперь же, когда стало не подлежать ни малейшему сомнению, что пред той I группой, в которой должно помещать водород, существует нуле-[23]вая группа, представители которой имеют веса атомов меньшие, чем у элементов I группы, мне кажется невозможным отрицать существование элементов более легких, чем водород *. Из них обратим внимание сперва на элемент 1-го ряда 0-й группы. Его означим через *y*. Ему, очевидно, будут принадлежать коренные свойства аргоновых

* Быть может, возможны также элементы с атомными весами большими, чем у $H=1,008$, но меньшими, чем у $He=4$, из II—VII групп, но, во-первых, мне кажется, что ныне вероятнее всего ждать галоида, но не элементов всех групп, так как в начальных рядах нельзя ждать представителей всех химических функций или групп, как их нет в последних рядах, а галоидов известно лишь 4, щелочных же металлов (и многих др.) 5, и, во-вторых, рассмотрение иных возможных элементов из числа более легких, чем гелий, но тяжелейших, чем водород, вовсе не касается предмета этой статьи. Быть может, галоид с атомным весом около 3 найдется в природе. [⊙]

[22] Распределение элементов по периодам (столбцы) и группам (строки):			Высшие соле- образные окислы			Группы	
			0		0	Ar = 38	
			R ² O		I	K = 39,15	
			RO		II	Ca = 40,1	
			R ² O ³		III	Sc = 44,1	
			RO ²		IV	Ti = 48,1	
			R ² O ⁵		V	V = 51,2	
			RO ³		VI	Cr = 52,1	
			R ² O ⁷		VII	Mn = 55,0	
Газообр. водород- ные соедин.	Высшие солеобр. окислы	Группы	Легчайшие типические элементы			VIII {	Fe = 55,9
			H = 1,008	He = 4,0	Ne = 19,9		Co = 59
				Li = 7,03	Na = 23,05		Ni = 95
				Be = 9,1	Mg = 24,36		Cu = 63,6
				B = 11,0	Al = 27,1		Zn = 65,4
				C = 12,0	Si = 28,2		Ga = 70,0
				N = 14,01	P = 31,0		Ge = 72,5
				O = 16,00	S = 32,06		As = 75,0
				F = 19,0	Cl = 35,45		Se = 79,2
							Br = 79,95
			He = 4,0	Ne = 19,9	Ar = 38		Kr = 81,8

газов. Но прежде всего следует получить понятие о его атомном весе. Для получения приближенного понятия о нем, обратимся к изменяющемуся отношению между весами атомов двух элементов той же группы из соседних рядов. Начиная с $\text{Ce} = 140$ и $\text{Sn} = 119$ (здесь это отношение равно 1,18), отношение это при переходе в низшие группы и ряды явно и довольно правильно (судя по мере возможных погрешностей) возрастает по мере уменьшения атомного веса сравниваемых элементов. Но мы начнем расчет лишь с $\text{Cl} = 35,45$, потому, во-первых, что интерес в искомом смысле может быть только для легчайших элементов, во-вторых, потому, что для этих последних отыскиваемое отношение находится точнее, и, в-третьих, потому, что хлором кончаются малые периоды типических элементов (где нет VIII

Элементы четных рядов

Kr = 81,8	Xe = 128	—	—
Rb = 85,5	Cs = 132,9	—	—
Sr = 87,6	Ba = 137,4	—	Rd = 225
Y = 89,0	La = 138,9	Yb = 173	—
Zr = 90,6	Ce = 140,2	—	Th = 232,5
Nb = 94,0	—	Ta = 183	—
Mo = 96,0	—	W = 184	U = 238,5
? = 99	—	—	—
Ru = 101,7	—	Os = 191	—
Rh = 103,0	—	Ir = 193	—
Pd = 106,5	—	Pt = 194,8	—
Ag = 107,9	—	Au = 197,2	—
Cd = 112,4	—	Hg = 200,0	—
In = 115,0	—	Tl = 204,1	—
Sn = 119,0	—	Pb = 206,9	—
Sb = 120,2	—	Bi = 208,5	—
Te = 127	—	—	—
J = 127	—	—	—
Xe = 128	—	—	—

Элементы нечетных рядов

группы и по концам малых периодов стоят щелочные металлы и галоиды), среди которых должны быть и элементы более легкие, чем водород. Так как атомный вес хлора=35,45, а фтора=19,0, то отношение $Cl : F = 35,45 : 19,0 = 1,86$, то точно также находим:

группа	VII	Cl : F = 1,86
»	VI	S : O = 2,00
»	V	P : N = 2,21
»	IV	Si : C = 2,37
»	III	Al : B = 2,45
»	II	Mg : Be = 2,67
»	I	Na : Li = 3,28
»	0	Ne : He = 4,98

Из этого можно сделать заключение, что найденное отношение в данном ряде явно и последовательно увеличивается при переходе от высших групп к низшим, и притом для I и 0-й группы оно изменяется наиболее быстро. Поэтому должно полагать, что отношение $\text{He} : y$ будет значительно более отношения $\text{Li} : \text{H}$, а это последнее = 6,97, следовательно, отношение $\text{He} : y$ будет по крайней мере = 10,[24] а, вероятно, что оно будет еще значительнее. А потому, так как атомный вес $\text{He} = 4,0$, то атомный вес y будет не более $4,0/10$, т. е. не более 0,4, а вероятно, что еще менее этого. Таким аналогом гелия, быть может, должно счесть короний, которого спектр, ясно видимый в солнечной короне выше, т. е. дальше от солнца, чем спектр водорода, представляет простоту, подобную простоте спектра гелия, что дает некоторое ручательство за то, что он отвечает газу, сходному с гелием, предугаданному Локьером и др. по спектру. Юнг и Харкнес при солнечном затмении 1869 года, независимо друг от друга, установили спектр этого, еще доныне воображаемого, элемента, который особо характеризуется ярко-зеленою линиею с длиной волны 531,7 миллионных миллиметра (или $\mu\mu$, т. е. тысячных микрона, по означению Ролланда 5317, по шкале Кирхгофа 1474), как гелий характеризуется желтою линиею: 587 $\mu\mu$. Назини, Андреоли и Сальвадори, исследуя (1898) вулканические газы, полагают судя по спектру, что в них видели следы корония. А так как линии корония удалось наблюдать даже на расстоянии многих радиусов солнца выше его атмосферы и протуберанций, там, где и водородных линий уже не видно, то коронию надо приписать меньший вес атома и меньшую плотность, чем водороду. А так как для гелия, аргона и их аналогов, судя по отношению двух теплостемкостей (при постоянном давлении и при постоянном объеме), должно думать, что частица, т. е. количество вещества, занимающее по закону Авогадро—Жёрара объем, равный с объемом 2-х весовых частей водорода, содержит лишь один атом (как у ртути, кадмия и большинства металлов), то если 0,4 есть наибольший вес атома элемента y , то плотность этого газа, по отношению к водороду, должна быть менее 0,2. Следовательно частицы этого газа будут — по расчетам кинетической те-

Періодическая система элементовъ по группамъ и рядамъ.

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:												
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
0	г											
1	у	Водо- родъ. Н 1,008										
2	He 4,0	Литій. Li 7,03	Берил- лія. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Угле- родъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кисло- родъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0				
3	Ne 19,9	На- трій. Na 23,05	Маг- ній. Mg 24,36	Алю- миній. Al 27,1	Крем- ній. Si 28,2	Фос- форъ. P 31,0	Сѣра S 32,06	Хлоръ. Cl 35,45				
4	Ar 39,9	Калій. K 39,1	Каль- цій. Ca 40,1	Скан- дія. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Вана- дій. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1	Мар- ганецъ. Mn 55,0	Же- лѣзо. Fe 55,9	Кобальтъ. Co 59	Ник- кель. Ni 59	(Cu)
5		Мѣдь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Гал- лій. Ga 70,0	Гер- маній. Ge 72,5	Мышъ- ьякъ. As 75	Сѣ- лень. Se 79,2	Бромъ. Br 79,95				
6	Крип- тонъ. Kr 81,8	Рубидій. Rb 85,5	Строн- цій. Sr 87,6	Ит- трий. Y 89,0	Цир- коній. Zr 90,6	Ніобій. Nb 94,0	Молиб- денъ. Mo 96,0	—	Рутеній. Ru 101,7	Родій. Rh 103,0	Пал- ладій. Pd 106,5	(Ag)
7		Сере- бро. Ag 107,93	Кад- мій. Cd 112,4	Индій. In 115,0	Оло- во. Sn 119,0	Суръ- ма. Sb 120,2	Тел- луръ. Te 127	Іодъ. I 127				
8	Ксенонъ. Xe 128	Цезій. Cs 132,9	Барій. Ba 137,4	Лан- танъ. La 138,9	Церій. Ce 140,2							
9												
10				Иттер- бій. Yb 173		Гаф- талий. Ta 183	Вольф- рамъ. W 184	—	Ос- мій. Os 191	При- дій. Jr 193	Плати- на. Pt 194,8	(Au)
11			Ртуть. Hg 200,0	Талій. Tl 204,1	Сви- нецъ. Pb 206,9	Висъ- мутъ. Bi 208,5						
12			Радій. Rd 225		Торий. Th 232,5		Уранъ. U 238,5					

(Фотовоспроизведение таблицы. «Попытка химического понимания мирового эфира»,
СПб., 1905, стр. 25)

ории газов — двигаться в 2,24 раза быстрее водорода, и если уже для водорода и даже гелия скорость собственного поступательного движения частиц, как старались показать Стоней (Stoney) в 1894—1898 гг. (*The Astro-physical Journal*, VII, стр. 38) и Роговский в 1899 г. («Известия Р. Астрономического общества», вып. VII, стр. 10), такова, что их частицы могут выскакивать из сферы притяжения земли*, то газ, которого плотность, по крайней мере, в 5 раз меньше, [26] чем водорода, подавно должно считать возможным лишь в атмосфере светила столь громадной массы, как солнечная. Но все же этот *y*, т. е. короний или иной газ с плотностью около 0,2 — по отношению к водороду, не может быть никоим образом мировым эфиром; его плотность (по водороду) для этого высока, он побродит, быть может, и долго, в мировых полях, вырвется из уз земли, опять в них случайно ворвется, но все же из сферы притяжения солнца не вырвется, а, конечно, между звездами найдутся и помассивнее нашей центральной звезды. Атомы же эфира надо представить не иначе, как способными преодолевать даже солнечное притяжение, свободно наполняющими все пространство и везде могущими проникать. Этот элемент *y*, однако, необходим для того, чтобы умственно подобраться к тому наилегчайшему, а потому и наиболее быстро движущемуся элементу *x*, который, по моему разумению, можно считать эфиром.

Для гелия, аргона и их аналогов должно было признать сверх обычных групп — химически действующих элементов — нулевую группу инертных — в химическом смысле — элементов, ставших

* Не лишено назидательности то обстоятельство, что весьма скоро после того, как Стоней и Роговский писали об отсутствии водорода и гелия в атмосфере земли, оба эти газа несомненно доказаны в воздухе, хотя содержание обоих, особенно гелия, очень мало. Их нашел Дьюар и др. в сжиженном воздухе, водород подозревал еще Бусенго, а несомненно доказал в 1900 г. Ар. Готье, хотя объемное содержание его несомненно не более, чем углекислого газа. Стоней и Роговский имели, очевидно, под руками все элементы для сделанного далее расчета, показывающего, что земля может удерживать все газы, скорость частиц которых менее 11 километров в секунду, но они считали, что гелия нет в воздухе, и этой предвзятой мыслью соблазнились, что и приводит к необходимости дополнить их содержательнейшие и интереснейшие соображения.

осязаемыми, благодаря образцовой наблюдательности Рамзая. Теперь они стали всем доступными газами, чуждыми химических сно-ровок, т. е. отличающимися специфическим свойством не притяги-ваться ни друг к другу, ни к другим атомам, когда расстояния малы, но все же обладающих, конечно, весомостью, т. е. подчиняющихся законам того механического притяжения на расстояниях, кото-рое лишено следов специфически химического притяжения, как можно видеть из опытов Ньютона и Бесселя с маятниками из разных веществ. Всемирное тяготение, так или иначе, еще можно надеяться понять при помощи давлений или ударов, производимых со всех сторон, но химическое тяготение, начинающее действовать лишь при ничтожно малых расстояниях, останется еще долго — после постижения причины тяготения — элементарным, исходным и не-понятым людям, тем более, что оно для разных атомов весьма не-одинаково. Задача о мировом эфире, более или менее тесно связан-ная с задачей тяготения, делается проще, когда от нее совершенно отнять вопрос о химическом притяжении атомов эфира, а, помещая его в нулевую группу, мы этого и достигаем. Но в этой группе, за элементом y , не остается места для еще более легкого элемента, ка-ким и надо представить эфир, если ряды элементов начинать с 1-го, т.е. с того, где водород. Поэтому я прибавляю в последнем видоиз-менении распределения элементов по группам и рядам не только нулевую группу, но и нулевой ряд, и на место в нулевой группе и в нулевом ряде помещен элемент x^* , который и решаюсь [27] счи-тать, во-первых, наилегчайшим из всех элементов, как по плотности, так и по атомному весу, во-вторых, наиболее движущимся газом, в-третьих, наименее способным к образованию с какими-либо другими атомами или частицами определенных сколько-либо прочных соеди-нений, и, в-четвертых, — элементом, всюду распространенным и все проникающим, как мировой эфир. Конечно, это есть гипотеза, но вызываемая не одними «рабочими» потребностями, а прямо —

* Мне бы хотелось предварительно назвать его «ньютонием» — в честь бес-смертного Ньютона.

реальным стремлением замкнуть реальную периодическую систему известных химических элементов пределом или гранью низшего размера атомов, чем я не хочу и не могу считать простой нуль — массы. Не представляя себе возможности сложения известных элементов из водорода, я не могу считать их и сложенными из элемента x , хотя он легче всех других. Не могу допустить этой мысли не только потому, что ничто не наводит мыслей на возможность превращения одних элементов в другие, и если бы элементы были сложными телами, так или иначе это отразилось бы в опытах, но особенно потому, что не видно при допущении сложности элементов никаких выгод или упрощения в понимании тел и явлений природы. А когда мне говорят, что единство материала, из которого сложились элементы, отвечает стремлению к единству во всем, то я свожу это стремление к тому, с чего начата эта статья, т. е. к неизбежной необходимости отличить в корне вещество, силу и дух, и говорю, что зачатки индивидуальности, существующие в материальных элементах, проще допустить, чем в чем-либо ином, а без развития индивидуальности никак нельзя признать никакой общности. Словом, я не вижу никакой цели в преследовании мысли об единстве вещества, а вижу ясную цель как в необходимости признания единства мирового эфира, так и в реализовании понятия о нем, как о последней грани того процесса, которым сложились все другие атомы элементов, а из них все вещества. Для меня этот род единства гораздо больше говорит реальному мышлению, чем понятие о сложении элементов из единой первичной материи. Задачу тяготения и задачи всей энергетики нельзя представить реально решенными без реального понимания эфира, как мировой среды, передающей энергию на расстояниях. Реального же понимания эфира нельзя достичь, игнорируя его химизм и не считая его элементарным веществом; элементарные же вещества ныне немыслимы без подчинения их периодической законности. ☉ Поэтому я постараюсь заключить свою попытку такими следствиями выше высказанного понятия о природе эфира, которые представляют возможность опытного, т. е. в конце концов реалистического изучения этого вещества, хотя его, быть может, и нельзя

ни уединить, ни с чем-либо прочно соединить, ни как-либо уловить.

Если для элемента y можно было, как сделано выше, сколько-либо судить о весе атома на основании того, что стало известным [28] по отношению к гелию, то этого нельзя в такой же мере сделать ныне в отношении к элементу x , потому что он лежит на грани, в пределе, около нулевой точки атомных весов, а судить по аналогам гелия о малом атомном весе x нельзя уже потому, что точность известных здесь чисел очень невелика, дело же идет, очевидно, об очень малом весе. Однако, если заметить, что отношение атомных весов $\text{He} : \text{Kr} = 1,56 : 1$, $\text{Kr} : \text{Ar} = 2,15 : 1$ и $\text{Ar} : \text{He} = 9,50 : 1$, то по параболе 2-го порядка найдем, что отношение $\text{He} : x = 23,6 : 1$, т. е., если $\text{He} = 4,0$, величина атомного веса $x = 0,17$, что должно считать за наивысшую из возможных величин. Гораздо вероятнее принять вес атома x еще во много раз меньший и вот на каких основаниях. Если искомый газ есть аналог гелия, то в его частице должно признать содержание одного (а не двух — как для водорода, кислорода и т. п. простых газов) атома, а потому плотность газа по водороду должна быть близка к половине атомного веса, считая вес атома водорода $= 1$ или, точнее, $1,008$, как должно признавать, принимая атомный вес кислорода (условно) $= 16$. Поэтому для искомого газа плотность по водороду равна $x/2$, если чрез x означать его атомный вес. Чтобы наш газ мог быть всюду в мире распространенным, он должен иметь столь малую плотность в отношении водорода (т. е. наше $x/2$), чтобы его собственное поступательное частичное движение позволяло ему вырываться из сферы притяжения не только земли, не только солнца, но и всяких солнц, т. е. звезд, иначе этот газ скопился бы около наибольших масс и не мог бы наполнить всего пространства*. Скорость же

* Но как бы ни был он легок, как бы ни была высока скорость его частиц, все же около громадных масс солнца и звезд его частиц из мирового запаса должно скопиться больше, чем около меньших масс планет и спутников. Не искать ли в этом исходных точек для понимания избытка энергии, доставляемой солнцем, причины разностей между ним и планетами, масса которых мала? Если бы это было хоть приближенно так, то и тут, как во всей механике и химии, главная

того собственного, быстрого частичного движения, которым определяется газовое давление [29] сообразно числу ударяющих частиц и их живой силе, определяется по кинетической теории газов выражением, содержащим постоянную величину (зависящую от избранных единиц для измерений давления, температур, плотностей и скорости), деленную на квадратный корень из плотности газа по водороду и умноженную на квадратный корень из двучлена $(1 + \alpha t)$, выражающего расширения газов от температуры. Для водорода (плотность=1) при $t=0^\circ$ средняя скорость движения частиц высчитывается на основании того, что литр водорода при 0° и при давлении в 760 миллиметров весит почти ровно 0,09 грамма, равною 1843 метрам в секунду, для кислорода при 0° около 461 метр. (потому что плотность его в 16 раз более плотности водорода), т. е. равна 1843, деленным на $\sqrt{16}$, или на 4, и т. д. Напомню читателям, что если не абсолютная величина этой скорости, то относительное ее изменение и существование самобытного быстрого движения газовых частиц — прямо видны из опыта истечения газов из пористых сосудов * или из тонких от-

сущность вещества состояла бы или сосредоточивалась в его *массе*. Правильное и простое понимание, например, химических явлений началось с изучения веса (массы) действующих веществ, веса частиц и законностей, существующих между весами атомов. Без понятий о массах, действующих друг на друга — химия была бы лишь описательным (историческим) знанием. Но что такое есть масса или количество вещества — по самому своему существу — того, сколько я понимаю, не знают еще вовсе. Смутное понятие о первичной материи, опытом столь много раз отвергнутое, имеет целью только заменить понятие о массе понятием о количестве первичной материи, но проку от такой замены не видно, ясности ни в чем не прибывает. Не думаю, что тут лежит грань познания на веки вечные, но полагаю, что ранее понимания массы должно вырабатывать реально-ясное понимание эфира. Если бы моя «попытка» повела к такой выработке, хотя бы совсем с иной стороны, моя решимость выступить с желанием реально понять эфир была бы оправдана законами истории поступательного движения знаний, т. е. искания истины.

* Легко производимый и поучительнейший опыт, показывающий относительную — сравнительно с воздухом — быстроту движения частиц водорода, описан, например, в моем сочинении «Основы химии», изд. 8-ое, 1906 г., на стр. 433, а на стр. 432 дан способ расчета скоростей.

версий, так что хотя тут основание гипотетическое *, но реальная уверенность в существовании описываемого движения газовых частиц очевидна, даже она едва ли менее уверенности в том, что земля вращается, а не стоит на месте, хотя ни того, ни этого движения глаз прямо и не видит. Из понятия о рассматриваемых движениях газовых частиц следует, что скорость возрастает по мере понижения относительной (по водороду) плотности газа (природо его присущей) и по мере повышения температуры (по столбчатому термометру), но вовсе не зависит от количества частиц (чем определяется давление), содержащихся в данном объеме, и если искомый наш газ имеет атомный вес x и плотность по водороду равна $x/2$, то скорость движения его частиц:

$$v = 1843 \sqrt{\frac{2(1 - \alpha t)}{x}} \quad (1)$$

В этом выражении x есть искомая величина веса атома, для определения которого надо знать, во-первых, t , а во-вторых, v , т. е. такую скорость, которая допустила бы возможность движущимся частицам вырываться из сферы притяжения земли, солнца и звезд или приобрести скорость того порядка, с которою в рассказе Жюль Верна задумано было пустить с земли ядро на луну.

[30] Что касается до температуры небесного пространства, то ее считают мифическою только те, кто отрицает материальность эфира, потому что температура полной пустоты или пространства, лишенного вещества, не мыслима, и введенный в такое пространство тяжелый предмет, например аэролит или термометр, должен изменять температуру не от прикосновения с окружающей средой, а лишь от лучеиспускания и поглощения лучистой теплоты. Но если небесное пространство наполнено веществом эфира, то ему не только можно, но и должно приписывать свою температуру, и она, очевидно, не

* Гипотеза состоит в том, что упругость газов или производимое газом давление (на окружающие предметы) объясняется движением частиц и ударами их о преграды.

может быть равною температуре абсолютного нуля *, что давно стало ясным во всеобщем сознании, а потому разнообразнейшими путями наведения (индукции) со времен Пулье стремятся найти эту температуру, но я считаю неуместным вдаваться в подробности этого предмета. Скажу только, что никто не находил эту температуру ниже -150° и не считал выше -40° , обыкновенно же пределы признают от -100° до -60° ; точности же или полной определенности данных здесь и ждать нельзя, да и вероятно, что уже от одной разности лучеиспускания разные области неба не будут иметь вполне тождественной температуры. Притом, для приближенного расчета искомого x все значения величины t от -100° до -60° почти не имеют никакого значения, так как можно (по I) искать только высший предел возможных x и о точности числа здесь не может быть и речи; требуется только получить понятие о порядке, к которому относится x . Поэтому примем среднюю температуру $t = -80^\circ$. (Тогда при $\alpha = 0,00367$ **) I формула даст

$$v = \frac{2191}{\sqrt{x}}$$

или

$$x = \frac{4\,800\,000}{v^2}, \quad (11)$$

где x есть атомный вес искомого газообразного элемента — по водороду — (плотность по водороду же $= x/2$), а v скорость собственного поступательного движения его частиц при -80° , выраженная в метрах в секунду. Вот эта-то скорость v и должна быть большею, чем

* В признании температуры абсолютного нуля (-273°) должно, по моему мнению, видеть одну из слабых сторон современных физических концепций, а потому предполагаю, если найду на то возможность, решимость и время, говорить об этом предмете в особой статье, хотя не считаю предмет этот особенно существенным.

** По исследованиям Менделеева и Каяндера, водород при малых и увеличенных давлениях (до 8 атм.) сохраняет коэффициент расширения около 0,00367, но газы с большим весом частицы дают большие числа. Для легчайших газов, каковы x , никакого иного числа взять нельзя, как найденное для водорода.

у частиц газов, могущих вырываться из сферы притяжения [31] земли, солнца и всяких иных светил. К расчету этой скорости теперь и обратимся.

Известно, что тело, брошенное вверх, падает обратно, описывая траекторию, форма которой определяется основною параболою, и взлетает тем выше, при том же направлении бросания, чем больше сообщенная ему начальная скорость, и понятно, что (помимо сопротивления воздуха, которого нет на границе атмосферы, где и ведется дальнейший расчет) скорость может быть доведена до такой, что брошенное тело перелетит сферу земного притяжения и падет на другое светило или станет обращаться, как спутник около земли по закону всеобщего тяготения. Механика (кинематика) решает задачу о нахождении такой скорости, и я, для ясности, сошлюсь на решение в курсе профессора Д. К. Бобылева («Курс аналитической механики», II часть, изд. 1883 г., стр. 118—123), где показано, что искомая скорость, не принимая во внимание центробежной силы и сопротивления среды, определяется тем, что она должна быть больше квадратного корня из удвоенной массы притягивающего тела, деленной на расстояние от центра притяжения до той точки, в которой отыскивается скорость. Масса земли найдется в особых (абсолютных) единицах, исходящих из метра, если знаем, что средний радиус земли = 6 373 000 метрам, и среднее напряжение тяжести на поверхности земли = 9,807 метров, потому что напряжение тяжести равно массе, деленной на квадрат расстояния (в нашем случае на квадрат земного радиуса), откуда масса земли = $398 \cdot 10^{12}$ *. Отсюда искомая скорость бросания с поверхности земли должна быть более 11 190 метров в секунду. Если дело идет об удалении частиц с грани атмосферы, то должно взять расстояние от центра земли около 6 400 000 метров, и тогда получится предельная скорость, немного меньшая, но подобные разности не стоят внимания при таком вопросе, как разбираемый

* При тех расчетах, которые далее производятся, т. е. при отыскании скорости v и веса x , можно обойтись без выражения массы, довольствуясь напряжением тяжести (ускорением при падении), но я предпочел ввести массу потому, что, по моему мнению, тогда расчет становится более наглядным.

нами. Отсюда по формуле II вес атома x газа должен быть менее 0,038, чтобы газ этот мог свободно вырываться из земной атмосферы в пространство. Газы с большим атомным весом, следовательно, не только водород и гелий, но и газ y (короний?), могут оставаться в земной атмосфере *.

Масса солнца близка к 325 000, если за единицу масс принять землю, следовательно, абсолютная величина солнечной массы близка [32] в тех абсолютных единицах, в которых масса земли = $398 \cdot 10^{12}$ к $129 \cdot 10^{18}$. Радиус солнца в 109,5 раз больше земного, т. е. близок к $698 \cdot 10^6$ метрам. Отсюда находим, что с солнечной поверхности могут удаляться в пространство тела или частицы, обладающие скоростью не менее $\sqrt{\frac{2 \cdot 129 \cdot 10^{18}}{698 \cdot 10^6}}$, т. е. около 608 000 метров в секунду. По формуле (II) для такой скорости находим вес атома x газа, подобного гелию, не более, как 0,000013, а плотность в два раза меньшую, чем это число. Следовательно, у искомого газа, могущего представлять эфир, наполняющий вселенную, вес атома и плотность должны быть, во всяком случае, менее указанных. Это потому особенно, что есть звезды, обладающие массами большими, чем наша звезда, т. е. солнце, как убеждают исследования двойных звезд, составляющие один из блистательных успехов новейшей астрономии. В этом отношении известный наш астроном А. А. Иванов, теперь инспектор Главной Палаты мер и весов, обязательно снабдил меня следующими результатами новейших исследований, в том числе и г. Белопольского:

«Вполне определенные сведения имеются относительно Сириуса, для которого общая масса (его самого и его спутника) оказалась в 3,24 раза больше массы солнца. Такое определение требовало не только исследования относительного движения обеих звезд, но и сведений о параллаксе этой системы. Но для Сириуса, вследствие не-

* Дело идет о средней скорости собственного движения газовых частиц. Если будут, как признает Максвелль, частицы, движущиеся быстрее, то будут и медленнее движущиеся, а потому для нашего рассуждения должно было взять лишь средние скорости.

равномерности его собственного движения, оказалось возможным определить также и взаимное отношение между массами обеих звезд, которое оказалось $=2,05$, а потому масса одной звезды в 2,20, а другой в 1,04 раза больше массы солнца. Сам Сириус в 9 раз ярче нормальной звезды 1-й величины, а яркость его спутника в 13,900 раз слабее, чем у самого Сириуса.

«Точно также для переменной звезды β Persei или Альголя, спутник которой — тело темное, сумма масс равна 0,67 сравнительно с массой солнца, а масса самой звезды в два раза превосходит массу спутника, яркость же звезды изменяется от 2 3 до 3,5».

«Для следующих двойных звезд определена лишь общая масса обеих звезд — в отношении к массе солнца, причем указывается „величина“ (по яркости) каждой звезды».

	Общая масса двух звезд по сравнению с солнцем	Величина (яркость) звезд
« <i>a</i> Centauri	2,00	1 и 3,5
70 Ophiuchi	1,6	4,1 и 6,1
η Cassiopejae	0,52	4,0 и 7,6
61 Cygni	0,34	5,3 и 5,9
γ Leonis	5,8	2,0 и 3,5
γ Virginis	32,70	3,0 и 3,0»

[33] «Далее для тройной звезды 40 Eridani (величины компонентов: 4,0, 8,1 и 10,8) найдено, что общая их масса равна 1,1 массы солнца. Наконец, для тройной звезды ς Cancri (величины: 5,0—5,7—6,5) Зелигер на основании взаимных возмущений, нашел, что масса наиболее яркой из трех звезд превосходит в 2,37 раз сумму масс двух остальных».

В общих чертах отсюда видно, что наше солнце составляет по массе своей, звезду, так сказать, близкую к норме, и хотя есть звезды с массой более солнечной, но есть и много меньшие. Для нашей цели, т. е. для отыскания низшего предела той скорости, которую должны иметь частицы газа, могущего свободно вырываться в пространство из сферы притяжения светила, имеют значение только звезды с массой много большею, чем у солнца. У двойной звезды γ Virginis, по

наблюдениям и расчетам г. Белопольского (1898 г.), общая масса почти в 33 раза превосходит массу солнца. Нет оснований думать, что это составляет случай наибольшей массы, а потому будет осторожнее допустить, что существуют, быть может, звезды, превосходящие солнце раз в 50, но увеличивать много это число было бы, мне кажется, лишеным всякой реальности. Для выполнения всего расчета должно знать еще и радиус звезды, о чем до сих пор нет никаких прямых сведений. Однако здесь может служить наведением соображение о составе и температуре звезд. Не подлежит сомнению, на основании спектральных исследований, что в отдаленнейших мирах повторяются наши земные химические элементы, а на основании аналогий едва ли можно сомневаться в том, что общий, массовый состав миров представляет много сходственного, например, в том, что ядро плотнее оболочки, а она окружена постепенно разрежающеюся атмосферою. Поэтому состав звезд, вероятно, лишь немногим отличается от состава массы солнца. Плотность же определяется составом, температурой и давлением. Давление же, вследствие зависимости от общей массы светила, возрастая с поверхности к центру, может много различаться от солнечного только для ядра, но оно — будь это жидкость или пар в сильно сжатом виде — не должно сильно изменять плотностей, так как и на солнце ядро находится под громадным давлением сверху лежащих слоев, а потому его накаленный материал находится в состоянии, близком к пределу сжимаемости *.

* Так как пары и газы в сильно сжатом состоянии сжимаются только до плотностей, в жидком и твердом виде телам свойственных, а эти явно зависят от состава, то в газо- и паро-образных массах при каких угодно давлениях нельзя ждать плотностей больших, чем у охлажденного тела того же состава в твердом и жидком виде. Сущность дела (многим, думаю, еще неясного) здесь в следующем. Никакой газ или пар при сколько-либо значительных давлениях не следует закону Бойль—Мариотта, а сжимается гораздо того меньше, как можно заключить из прямых опытов и из соображений химического свойства. Прямые опыты, еще Наттерера (1851—1854), равно как и позднейшие, показывают, что при больших (в 100—3000 атмосфер) давлениях, в n атмосфер, объемы всех газов, при всяких температурах, сжимаются не в n раз (против объема измеренного при давлении в одну атмосферу), а в гораздо меньшее число раз; так, например, для водорода

Для температур звезд, более массивных, чем солнце, также нельзя ждать крупных различий от солнца, сильно влияющих на плот-[34]ность, и если такие различия возможны для внутренних областей звезд, то для звезд большой массы скорее в сторону повышения, чем понижения температуры, ибо при понижении температуры светимость

при давлениях до 3000 атмосфер — в 3 раза менее, и если куб. метр водорода при давлении атмосферы весит около 90 граммов, то при давлении в 3000 атмосфер — не сжижаясь — весит не 3000×90 , или не 270 килограммов, как было бы при следовании Бойль—Мариоттову закону, а только около 90 килограммов. То же получено и для всех иных газов и паров при всех температурах. Следовательно, судя по опыту, сильное давление или превращает пары и газы в жидкости, или сжимает их гораздо менее, чем по Бойль—Мариоттову закону, и предел сжимаемости виден явно при переходе в жидкости, которые, как всем известно, мало сжимаемы и представляют свой предел сжимаемости. Того же вывода о пределе сжимаемости (т. е. об отступлении от Бойль—Мариоттова закона) газов достигаем из соображения о том, что частичные и атомные силы, проявляющиеся при химических превращениях газов, часто сильно превосходят физико-механические силы, нам доступные, как видно, например, из легкости сжижения всяких газов при образовании ими множества соединений. Химическое же соединение влечет за собой сжатие до предела, сообразного с составом, как видно из того, что удельно-тяжелые вещества происходят только при содержании в составе тяжелых металлов, а между всеми и всякими соединениями легких простых тел нет и немыслимо ни одно тяжелое соединение. Так, например, все соединения углерода с водородом или легче воды, или представляют плотность, меньшую, чем уголь и графит. Сжатие при этом происходит, но оно ограничено явным пределом. То же относится до сжатия при сжижении. Так, Дьюар для сжиженных водорода, кислорода и азота признает предел, а именно даже при абсолютном нуле ($= -273^\circ$) объем их атома не менее 10—12, т. е. предел плотности кислорода около 1,3, а для водорода около 0,1, относительно воды $= 1$. Неясность понятия о пределе сжимаемости газов (как и др. веществ) многих вводит в явные заблуждения. Так, не раз высказывалось мнение о том, что в ядре солнца и планет можно предполагать газы сжатыми до плотностей тяжелейших металлов, потому что там давления громадны. Если бы закон Мариотта был строг, то куб. дециметр воздуха (вес при одной атмосфере около 1,2 грам.) при давлении в 10 000 атмосфер (а давление в ядре светил много этого больше) весил бы около 12,0 килограммов, т. е. воздух был бы тяжелее меди (8,8 килогр.) и серебра (10,5 килогр.). Этого нет и быть не может, что мне и хотелось, попутно, сделать совершенно ясным.

должна падать, а при большой массе охлаждение замедляться. Повышение же температуры больших звезд должно увеличивать диаметр светила, а это должно понижать скорость, достаточную для вырывания газовых частиц из сферы притяжения. На основании сказанного для наших расчетов достаточно признать, что средняя плотность больших звезд близка к средней плотности солнца. Эта же последняя, конечно, преимущественно вследствие высокой темпе-[35]ратуры солнца, как известно, почти в 4 раза менее средней плотности земли, которая недалеко от 5,6 — по отношению к воде, а потому для звезд нельзя ждать средней плотности, сильно отличающейся от солнечной (около 1,4 — по сравнению с водою), и следовательно для звезды, масса которой в n раз более массы солнца, радиус будет в $\sqrt[3]{n}$ раз более солнечного.

Теперь есть все элементы для расчета в отношении к звезде, которая в 50 раз превосходит солнце. Ее масса $= 50 \cdot 129 \cdot 10^{18}$, или близка к $65 \cdot 10^{20}$, ее радиус близок к $698 \cdot 10^6$. $\sqrt[3]{50}$, или к $26 \cdot 10^8$. Отсюда следует, что с поверхности такой звезды могут удаляться в пространство тела, обладающие скоростью, близкою к: $\sqrt{\frac{2 \cdot 65 \cdot 10^{20}}{26 \cdot 10^8}}$, или к 2 240 000 метрам в секунду ($= 2240$ километров).

Значительность величины, полученной таким образом для скорости v , и приближение ее к той, с которою (300 000 000 метров в секунду) распространяется свет, заставляют обратиться немного в сторону, к вопросу о том: во сколько бы раз n должно было превосходить массу солнца светило, которое удерживало бы на своей поверхности частицы, обладающие скоростью $3 \cdot 10^8$ метров в секунду, если бы средняя плотность массы этого светила была равна солнечной? Ответ получится на основании того, что, при одной и той же средней плотности двух светил, скорости тел, могущих с их поверхности вылететь в пространство (из сферы притяжения), должны относиться как кубические корни из масс *, а потому светило, с поверхности

* Это легко доказать, потому что квадраты скоростей, судя по сказанному выше, относятся как $\frac{m}{r}$ к $\frac{m_1}{r_1}$, а r_1 к r , как кубические корни из отношения масс, если средние плотности одинаковы.

которого могут улететь частицы, обладающие скоростью 300 000 000 метров в секунду, должно по массе своей превосходить солнце в 120 000 000 раз, так как от солнца могут отлетать только частицы, обладающие скоростью 608 000 м в секунду, а она относится к заданной (300 000 000), как 1 к 493, куб же от 493 близок к 120 миллионам. Но, при современном состоянии наших сведений о массах звезд, нет достаточного * основания допустить существование подобного громадного светила (в 120 миллионов раз большего, чем солнце), хотя масса луны менес солнца в 25 миллионов раз. Поэтому, мне кажется, возможно считать, что скорость движения частиц искомого нами газа должна быть, чтобы наполнять небесное пространство, более 2 240 000 метров в секунду, но она, вероятно, менес, чем 300 000 000 метров в секунду.

[36] Отсюда находим, что вес атома x искомого, легчайшего элементарного газа, могущего наполнять вселенную и играть роль мирового эфира, должно принять в пределе (по формуле II):

от 0,000 000 96 до 0,000 000 000 053,

если атомный вес $H=1$. Лично мне кажется невозможным, при современном запасе сведений, допустить последнее из приведенных чисел, потому что оно в некоторой мере отвечало бы стремлению возвратиться к теории истечения света, и я полагаю, что для понимания множества явлений совершенно достаточно признать пока, что *частицы и атомы легчайшего элемента x , могущего свободно двигаться всюду, имеют вес, близкий к одной миллионной доле веса водородного атома, и движутся со средней скоростью, недалекою от 2250 километров в секунду.*

В то время, когда я сделал вышеизложенные расчеты, мой ученый друг профессор Дьюар прислал мне свою президентскую речь, сказанную им в Бельфасте при открытии собрания Британской ассоциации естествоиспытателей (1902). В ней он проводит мысль о том, что в высочайших областях атмосферы, где горят свет и цвета север-

* Разве для объяснения собственного движения солнца и других звезд около неизвестной центральной массы.

ных сияний, должно признавать область водорода и аргоновых аналогов *. Отсюда уж лишь немного шагов до областей неба, еще более далеких, и до необходимости признания наиболее легкого газа, могущего всюду проникать и заполнять мировые пространства, придавая осязаемую реальность представлению об эфире.

Представляя эфир газом, обладающим указанными признаками и относящимся к нулевой группе, я стремлюсь прежде всего извлечь из периодического закона то, что он может дать, реально объяснить вещественность и всеобщее распространение эфирного вещества повсюду в природе и его способность проникать все вещества не только газо- или парообразные, но и твердые и жидкие, так как атомы наиболее легких элементов, из которых состоят наши обычные вещества, все же в миллионы раз тяжелее эфирных и, как надо думать, не изменяют сильно своих отношений от присутствия столь легких атомов, каковы атомы x или эфирные.

Понятно само собой, что вопросов является затем и у меня самого целое множество, что на большую часть из них мне кажется невозможным отвечать, и что в изложении своей попытки я не думал ни поднимать их, ни пытаться отвечать на те из них, которые мне кажутся разрешимыми. Писал не для этого свою «попытку», а только для того, чтобы высказаться в таком вопросе, о котором многие, знаю, думают, и о котором надо же начать говорить.

[37] Не вдаваясь в развитие изложенной попытки понять эфир, я, однако, желал бы, чтобы читатели не упустили из вида некоторых, на первый взгляд побочных, обстоятельств, которые руководили ходом моих соображений и заставили выступить с предлагаемою статьею. Эти обстоятельства состоят в ряде сравнительно недавно открытых физико-химических явлений, которые не поддаются обычным учениям и многих уже заставляют отчасти возвращаться к представлению об истечении света, отчасти придумывать мне мало по-

* Примерно ту же мысль я вкратце высказал в выноске [68 bis] на стр. 183 вышедшего в сентябре 1902 г. первого выпуска 7-го издания своего сочинения «Основы химии».

нятную гипотезу электронов, не стараясь выяснить до конца представление об эфире, как среде, передающей световые колебания. Сюда относятся особенно радиоактивные явления.

Считая невозможным описывать * эти примечательнейшие явления и предполагая, что они уже более или менее известны читателям, прежде всего я должен сказать, что как чтение исследований и описаний, касающихся до них, так и все то, что мне было показано (весной 1902 г.)[⊙] в этом отношении в лаборатории г. Беккереля им самим (он и открыл этот класс явлений) и первыми исследователями радиоактивных веществ: г-жею и г-ном Кюри, производило на меня впечатление особых состояний, свойственных лишь преимущественно (но не исключительно, как магнетизм свойствен преимущественно, но не исключительно, железу и кобальту) урановым и ториевым соединениям.[⊙]

Так как уран и торий, а вместе с ними и радий, судя по определениям г-жи Кюри (1902), обладают между всеми известными элементами высшими атомными весами ($U=239$, $Th=232$ и $Rd=225$), то на них должно смотреть, как на солнца, обладающие высшим развитием той индивидуализированной притягательной способности, средней между прямым тяготением и химическим сродством, которою определяется поглощение газов, растворение и т. п. Представив вещество мирового эфира легчайшим газом x , лишенным, как гелий и аргон, способности образовывать стойкие и определенные соединения, нельзя вообразить, что этот газ будет лишен способности, так сказать, растворяться или скопляться около больших центров притяжения, подобных в мире светил — солнцу, а в мире атомов — урану и торию. Действительно, в гелии и аргоне прямой опыт показывает способность прямо растворяться в жидкостях и притом способность индивидуализированную, т. е. зависящую от природы

* Об радиоактивных веществах говорится, между прочим, в моем сочинении «Основы химии», 8-е изд., 1906 г. дополнение 565, где я старался совокупить все важнейшие на мой взгляд химические об них сведения до середины 1905 г.

газа и жидкости и постепенно изменяющуюся от температуры. Если эфир есть газ x , то он, конечно, в среде или массе самого солнца должен скопляться со всего мира, как в капле воды скопятся газы атмосферного воздуха. Около тяжелейших ато[38]мов урана и тория легчайший газ x будет также скопляться и, быть может, изменять свое движение, как в массе жидкости растворяющийся газ. Это не будет определенное соединение, которое обуславливается согласным общим движением, подобным системе планеты и ее спутников, а это будет зачаток такого соединения, подобный кометам — в мире небесных индивидуальностей, и его можно ждать около самых тяжелых атомов урана и тория — скорес, чем для соединений других более легких — по весу атома — элементов, как кометы из небесного пространства попадают в солнечную систему, обходят солнце и вырываются затем снова в небесное пространство. Если же допустить такое особое скопление эфирных атомов около частиц урановых и ториевых соединений, то для них можно ждать особых явлений, определяемых истечением части этого эфира, приобретением его частицами нормальной средней скорости и вхождением в сферу притяжения новых эфирных атомов. Не говоря о потерях электрических зарядов, производимых радиоактивными веществами, я полагаю, что световые или фотолучевые явления, свойственные радиоактивным веществам, показывают как бы материальное истечение чего-то невзвешенного, и их, мне кажется, можно разуметь этим способом, так как особые виды входа и выхода эфирных атомов должны сопровождаться такими возмущениями эфирной среды, которые составляют лучи света. Г-жа и г-н Кюри показали мне, например, следующий опыт, которого описание я считаю полезным. Две небольшие колбы соединены между собою боковою впаянною в горлышки трубкою со стеклянным краном в середине. В одну колбу — при запертом кране — влит раствор радиоактивного вещества, а в другую вложен студенистый белый осадок сернистого цинка, взболтанный в воде. Когда кран, соединяющий обе колбы, заперт, тогда и в темноте ничего не замечается. Но когда кран открыть, то в темноте видна очень яркая фосфоресценция сернистого цинка, и это длится все

время, пока кран отперт. Если же его закрыть, то постепенно фосфоресценция ослабевает, возобновляясь при новом открытии крана. Получается впечатление истечения из радиоактивного вещества чего-то материального, быстрое — при свободном проходе чрез воздух, и медленное при отсутствии такого прямого и легкого пути. Если предположить, что в радиоактивное вещество входит и из него выходит особый тонкий, эфирный газ (как комета входит в солнечную систему и из нее вырывается), способный возбуждать световые колебания, то опыт как будто и становится в некотором смысле понятным. Как всякого рода движение любого газа можно производить не только твердым поршнем, но и движением другой части того же газа, так световые явления, т. е. определенные поперечные колебания эфира, можно производить не только молекулярным движением частиц других веществ (накаливанием или как иначе), выводящим эфир из его [39] подвижного равновесия, но и известным изменением движения самих эфирных атомов, т. е. нарушением самого их подвижного равновесия. причиною чего в случае радиоактивных тел служит прежде всего массивность атомов урана и тория. как причину свечения солнца, по моему мнению, можно видеть прежде всего в его громадной массе, могущей скоплять эфир в гораздо большем количестве, чем это доступно планетам, их спутникам и всюду носящимся частицам космической пыли. Мне думается, что лучисто-световые явления, т. е. поперечные к лучу колебания эфирной среды, состоящей из быстро движущихся мельчайших атомов, в действительности сложнее, чем то представляется до сих пор, и эта сложность определяется по преимуществу тем, что скорость собственного движения эфирных атомов не очень многим (по нашему расчету всего в 130 раз) меньше скорости распространения поперечных колебаний эфирных атомов. Таков, по крайней мере, мое личное впечатление от узнанных мною радиоактивных явлений, и я об нем не умалчиваю, хотя и считаю очень трудным сколько-либо разобратся в этой еще темной области световых явлений.

Вкратце укажу еще на другое из числа виденных мною явлений, наводившее меня на изложенную попытку, относящуюся к понима-

нию эфира. Дьюар около 1894 г., изучая явления, происходящие при низких температурах, достигаемых в жидком воздухе, заметил, что фосфорическое свечение (наступающее, как известно, после действия света) многих веществ, особенно же парафина, сильно возрастает при холоде жидкого воздуха (от -181° до -193°). Теперь мне представляется, что это зависит от того, что парафин и подобные ему вещества усиленно сгущают при сильном холоде атомы эфира, или, проще, его растворимость (поглощение) возрастает в некоторых телах, и они от этого сильнее фосфоресцируют, так как световые колебания возбуждаются тогда в фосфоресцирующих веществах не только телесными атомами, имеющими свойство от освещения их поверхности приходить в состояние особого напряжения, заставляющего — по прекращении освещения — колебаться эфир, но и атомами эфира, сгущающимися в подобных телах и быстро обменивающимися с окружающей средой. Мне кажется, что, представляя эфир, как особый, все пронизающий газ, можно хотя и не анализировать подобные явления, но в некоторой мере ждать их возможности. Я и смотрю на свою, далекую от полноты, попытку понять природу мирового эфира с реально-химической стороны не более, как на выражение суммы накопившихся у меня впечатлений, вырывающихся исключительно лишь по той причине, что мне не хочется, чтобы мысли, навеваемые действительностью, пропадали. Вероятно, что подобные же мысли приходили многим, но, пока они не изложены, они легко и часто исчезают и не развиваются, не влекут за собой постепенного накопления достоверного, которое одно сохра[40]няется. Если в них есть хоть часть природной правды, которую мы все ищем, попытка моя не напрасна, ее разработают, дополнят и поправят, а если моя мысль неверна в основаниях, ее изложение, после того или иного вида опровержения, предохранит других от повторения. Другого пути для медленного, но прочного движения вперед, я не знаю. Но пусть окажется невозможным признать за эфиром свойств легчайшего, быстро движущегося, недейтельнейшего в химическом смысле газа, все же, оставаясь верным реализму, нельзя отрицать за эфиром его вещественности, а при ней рождается вопрос о его химической природе.

Моя попытка есть не более, как усиленный и первичный ответ на этот ближайший вопрос, а в сущности своей она сводится к тому, что ставит этот вопрос на очередь.

Д. Менделеев

(Отдельное изд.: «Попытка химического понимания мирового эфира»,
СПб., 1905, типолитография М. П. Фроловой, стр. 5—40)

4g

**ФРАГМЕНТ {ОБ АРГОНЕ И ЕГО АНАЛОГАХ}
ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»**

(Июль 1950 г.)

Из главы пятой

Азот и воздух.

АРГОН И ЕГО АНАЛОГИ

...[92]° Будучи, таким образом, хорошо характеризуем по своим физическим свойствам аргон в химическом смысле отличается такою недеятельностью и неизменностью, что представляет примечательнейшее в этом отношении вещество. Попытки ввести его в какую-либо реакцию до сих пор были неудачны. Это тем примечательнее, что аргон (и его спутники), вместе с азотом, содержатся [166] в довольно прочном состоянии в некоторых (особенно скандинавских) минералах, отличающихся содержанием урана, тантала, иттрия и т. п. редких металлов, например в ураните, клевеите, монаците, эшините, фергузоните и т. п. Если эти минералы слабо прокалить, они выделяют воду и углекислоту, но азота, аргона и их спутников не выделяют. Это последнее выделение происходит лишь при сильном накаливании (до температуры размягчения обыкновенного стекла) с серною кислотой или лучше с кислотою сернокалиевою солью (KHSO_4) или с двухромовокалиевою солью ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Если предварительно выкачать (ртутным насосом) весь воздух, то легко собрать весь выделяю-

щийся газ, как оказывается, содержащий обыкновенно азот, аргон и гелий. Его считали — до Рамзая — за азот. Очевидно, что газы содержатся в указанных минералах в состоянии каких-то довольно [93] прочных соединений (разлагаемых, однако, серною кислотой и т. п.), а не просто в поглощенном виде, так как поглощенные газы выделяются при накаливании в пустоте сами собою, но ни аргон, ни гелий (и их аналоги) не удалось доныне выделить этим путем. Поглощение же, например, растворение в воде, для аргона происходит в большей мере, чем для азота, а именно около 4 объемах аргона растворяются в 100 объемах воды при обыкновенных давлении и температуре (почти как для кислорода).

Таким образом, аргон должно определить, как особый газ, отличающийся беспримерною (до его открытия) химическою недейтельностью, но совершенно определенный по физическим свойствам, из которых должно также обратить внимание на самостоятельность спектра аргона. А так как самостоятельными спектрами обладают преимущественно (см. гл. 13) тела простые, то аргон принято считать в их числе, хотя главной характеристики простых тел, то-есть самостоятельных и своеобразных соответственных соединений — для аргона неизвестно. Однако можно умственно допустить и такой разряд элементов, который не соединяется ни с водородом, ни с кислородом для образования кислотных или основных веществ, так как известны многие элементы, не соединяющиеся с водородом, а фтор не соединен с кислородом — для образования солеобразных веществ. Если же это так, то мы имеем право образовать особую *группу* — *аргоновых элементов*, причисляя к ней: Гелий He, Неон Ne, Аргон Ar, Криптон Kr и Ксенон Xe, не только потому, что они друг друга сопровождают при азоте воздуха и представляют полное между собою сходство — по своей инертности или неспособности вступать известными нам способами в соединения, более или менее сходные с основаниями, кислотами или солями, но также и потому, что эта группа аргоновых элементов совершенно сходна (даже по величине атомных весов) с другими наиболее характерными группами элементов, о чем подробнее говорится в главе 15.

Аналоги аргона все найдены, как упомянуто выше, в воздухе, а именно в его азоте, но они сопровождают азот и аргон также в указанных минералах, подобных клевету, и гелий $\text{He} = 4,0$ получен впервые именно из клеветы, при нагревании его с серною кислотой Рамзаем в 1895 г. История гелия, однако, началась гораздо ранее его получения и ему даже дано было ранее того название, так как, судя по спектру солнца, как объяснено в гл. 13-й, Локиер предугадал элемент, дающий ярко-светло-желтую линию (длина волны 587,0 тысячных микрона) и более слабую зеленую (с длиной волны 508), судя по спектральным явлениям, исследованным в солнечных выступах (протуберанцах). Отделенный, как аргон, от азота и других подмесей, гелий выделяется из смеси с другими аргоновыми газами на основании того, что он легче их всех, а потому проникает чрез пористые перегородки в наибольшем количестве, а при действии холода, даже развиваемого жидким водородом, не превращается в жидкое состояние [167], если же гелий смешан с другими аргоновыми газами, то при их сжижении растворяется в них, а такой раствор при -250° (жидкий водород) выделяет в пустоту почти один гелий. Плотность гелия лишь в 2,0 раза превосходит плотность водорода, так что после него это наиболее легкий газ. В других отношениях гелий совершенно сходствует с аргоном, а неон $\text{Ne} = 19,9$, сопровождающий в воздухе гелий и имеющий плотность 9,95, отличается (и отделяется) только тем, что сжижается в холоде, доставляемом жидким воздухом, и при уменьшенном давлении остается жидким при температуре сжиженного водорода, кипит ниже -186° (т. е. летучее аргона), а спектр дает с яркими краснооранжевыми линиями (650, 641 т. микр.). В части аргоновых газов, подверженных сжижению, и в тех частях сжиженного воздуха, которые испаряются наиболее трудно, находятся еще два газа, считаемые как аргон простыми телами, но кипящие выше [94] аргона, а именно *криптон* $\text{Kr} = 81,8$ и *ксенон* $\text{Xe} = 128$, открытые Рамзаем и Траверсом. У первого спектр зелено-желтого цвета (длины волн наиболее ярких линий 558, 477, 474 и 450 тысячных микрона), а у второго голубого цвета (длины волн 492, 481, 474, 467, 463), плотность же у криптона 40,6 и у ксенона 63,5, т. е.

эти газы много тяжелее всех других, встречающихся в атмосфере (например, для CO_2 плотность по водороду = 22). Однако их содержание в атмосфере столь мало, что нужна особая настойчивость даже для того, чтобы извлечь хоть сколько-либо такого газа, как ксенон, так как из 600 миллионов объемов воздуха удалось получить лишь около 4 объемов ксенона. Содержание криптона, однако, гораздо более, хотя {и оно} много менее, чем аргона.

Сопоставляя пять аргоно-подобных газов, видим, что все они очень редки на земле, химически недействительны и представляют явную последовательность в изменении свойств:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Плотность ($H = 1$)	1,98	9,95	19,96	40,88	64
	ниже				
Температура кипения	—262°	—239°	—187°	—152°	—109°.

Из дополнений к главе 5

...[493] [166]⊙ В каком именно соединении или состоянии азот, аргон, гелий и т. п. газы содержатся в клевете, эшините и т. п. минералах, до сих пор неизвестно, даже неизвестно, составляют ли они существенную часть ископаемых или происходят от содержания какой-либо особой подмеси. В этой области, по причине редкости исходных минералов и получаемых из них аргона и его аналогов, остается еще много такого, над чем долго придется работать, и можно надеяться на много интереснейших данных и выводов.

Признать аргон сложным веществом нет ныне оснований, хотя при открытии аргона (1894 г.) у меня самого (что высказано в 6-м издании «Основ химии» ⊙) были поводы считать его за прочный полимер азота N^3 (относится к азоту N^2 , как озон O^3 к кислороду O^2), образованный с выделением тепла (а озон — с поглощением). Если же считать аргон и его спутников (гелий и пр.) за самостоятельные хим. элементы, то их — вследствие их неспособности образовывать солеобразные соединения типа RX^n (см. гл. 15) — должно поместить в особую группу, так сказать нулевую, предшествующую группе I-ой, элементы которой дают RX , и составляющую переход от галоидов (группа VII, дающая с водородом соедин. типа RX , а с кислородом типа RX^7). Такое соображение, отвечающее тому, что мне лично было высказано Рамзаем (19 марта 1900 г.), ⊙ находится в согласии с тем, что аргон и его аналоги содержат по одному атому в частице, что дает

возможность, судя по плотности газа, знать вес атома, ибо для таких элементов вес атома, исходя из водорода (см. гл. 7), приблизительно равен двойной плотности газа, считая ее также по водороду. Так, если у аргона плотность=19,8 (по водороду), то его атомный вес должно считать близким к 39,6. Периодический же закон (гл. 15) требует, чтобы порядок элементов по их атомным весам соответствовал их свойствам, а потому атомные веса аргона и его аналогов должны быть более атомных весов галогенов VII-ой группы, но менее, чем атомные веса щелочных металлов I-ой группы. Это если не совершенно, то очень близко оправдывается числами, *наблюдаемыми* для плотностей:

	He	Ne	Ar	Kr	Xn [⊙]
Плотность (H=1)	2,0	9,95	19,8	40,6	63,5

Поэтому, считая водород=1 (а мы его принимаем=1,008), атомные веса названных элементов будут:

He=4;	Ne=19,9;	Ar=39,6;	Kr=81,2;	Xn=127,0.
гелий	неон	аргон	криптон	ксенон.

Эти величины атомных весов, действительно, приходятся между ат. весами галогенов VII группы и щелочных металлов I группы (считая H=1):

Группа VII)	—	F	Cl	Br	J
		18,9	35,2	79,4	125,9
» I)	Li	Na	K	Rb	Cs
	7,0	22,9	38,9	84,8	132,0

Все аналоги аргона (судя по плотности) имеют, следовательно, атомные веса бóльшие, чем у соответственных элементов VII группы, и меньшие, чем для указанных металлов I группы (небольшое изъятие представляет аргон, для которого надо ждать, судя по Cl и K, ат. вес около 37, т. е. плотность 18,5, вместо 19,8; это заставляет полагать, что аргон еще содержит подмесь другого газа с высокою плотностью). Притом мы узнаем, что F, Cl, Br и J имеют между собою столь же полное сходство, как Li, Na, K, Rb и Cs или как He, Ne, Ar, Kr и Xn. Параллелизм идет и далее, так как во всех трех группах первые члены имеют свои особенности, как увидим впоследствии. Эти соображения укрепляют понятие об элементарности аналогов аргона, позволяя видеть их положение среди других элементов. Но все же, пока не будут получены какие-либо их соединения (например, того рода, как в клевеите, фергузоните и т. п.), нельзя быть совершенно уверенным в точном определении природы описываемых газов.

[167] Считали сперва, что гелий способен превращаться в жидкость при помощи низких темп., но потом оказалось, что это свойственно только нечистому гелию; подмеси сжижаются и растворяют тогда гелий, который из них выделяется ранее спутников. Для гелия, также как для аргона, отношение теплоемкостей около 1,66. Гелием, как несжижаемым газом, наполняются термометры для определения самых низких температур.

Такие же зеленые спектральные линии, как у криптона, наблюдаются в свете северного сияния. Так как спектральные линии гелия най[494]дены на солнце и некоторых звездах, а криптона и др. замечены были в солнечной короне, в зодиакальном свете и в северном сиянии, то можно полагать, что рассматриваемые газы входят в состав междупланетного пространства и связаны с тем веществом, которое образует «эфир».

Рамзай (1905) определил, что 1 об. гелия содержится в 245 300 об. воздуха, а 1 об. неона в 80 790 об. При охлаждении до -100° ни неон, ни гелий углем не поглощаются (а воздух поглощается), а при -190° (в жидком воздухе) неон (но не гелий) поглощается.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 92—94, 493—494)

5 g

ФРАГМЕНТ {О РАДИОАКТИВНОСТИ} ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ КНИГИ
«ОСНОВЫ ХИМИИ»

(Июль 1905 г.)

Из дополнений к главе 21

Хром, молибден, вольфрам, уран и марганец

...[732] [565] Между всеми известными химич. элементами уран выдается тем, что обладает наивысшим атомным весом и, принадлежа к VI группе и 12-му ряду (см. преди[733]словие), кругом него нет известных элементов, ни VI—11 и VI—13, ни V—12 и VII—12. Этим обстоятельствам ныне, когда периодическая система элементов оправдывается с разнообразнейших сторон, мне кажется, должно приписать немалое значение для того интереса, который очевидно возрастает по отношению к урану, особенно с тех пор, как с ним оказались связанными два из важнейших — во множестве отношений — открытия физики и химии нашего времени, а именно открытие аргоновых элементов (особенно гелия) и радиоактивных веществ. Те и другие представляют своего рода неожиданность и крайность, какими-то, еще глубоко сокрытыми способами связанные с крайностью в эволюции элементов самого урана. Наивысшая, из известных, концентра-

ция массы весомого вещества в неделимую массу атома, существующая в уране, уже a priori должна влечь за собою выдающиеся особенности, хотя я вовсе не склонен (на основании суровой, но плодотворной дисциплины индуктивных знаний) признавать даже гипотетическую превращаемость элементов друг в друга и не вижу никакой возможности происхождения аргоновых или радиоактивных веществ из урана или обратно. Убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, поведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет предметов для новых исследований, особо тщательно заниматься урановыми соединениями и прибавляю здесь, что для меня лично, уран весьма знаменателен уже потому, что играл выдающуюся роль в утверждении периодического закона, так как перемена его атомного веса (из $U=120$ в $U=240$) вызвана была признанием этого закона и оправдана (Роско, Раммельсбергом, Циммерманом и др.) действительностью, а для меня служила (вместе с атомными весами Се и Ве) пробным камнем общности периодического закона; к сожалению, природные урановые минералы по своей редкости — мало доступны большинству исследователей.

Радиоактивные вещества. В 1896 г. Анри[⊙] Беккерель открыл в урановых соединениях способность испускать особые невидимые лучи (подобные лучам Рентгена и катодным), выделяющиеся постоянно и самостоятельно без всякой видимой затраты внешней энергии (явное отличие от лучей рентгеновских и катодных). Эти лучи способны: а) производить химические изменения разного рода, например, действовать на светочувствительную фотографическую пластинку, т. е. давать изображение (которое надо проявлять, как обыкновенную фотографию), окрашивать стекло в фиолетовый или бурый цвет (окрашивание это происходит медленно, но затем остается), даже озонировать воздух и т. п.; б) проникать через непрозрачные для света тела, например через черную бумагу, тонкие пластинки металлов, дерево и т. п. (эта способность проникать для различных радиоактивных лучей не вполне одинакова, так что можно считать радиоактивные лучи неоднородными); в) слабо светить или заставлять светиться в темноте такие фосфоресцирующие вещества, как серпистый цинк, не вполне чистый (Сидота), платиновосинеродистый барий и т. п. (для полной очевидности необходимо, чтобы радиоактивность вещества была весьма значительна); г) сообщать телам, освещенным этими лучами, временную (иногда очень продолжительную) радиоактивность (это своего рода индукция, временная радиоактивность, например, в тех помещениях, где много работали с радиоактивными веществами, многие из окружающих предметов приобретают ту же способность и воздух не служит уже изолятором); д) сохранять свою способность испускать особые лучи при -180° также, как и при обыкновенной температуре, е) действовать явно на разные жизненные отправления, даже способны на человеческом теле при продолжительном действии оставлять весьма болезненные раны и ж) сообщать воздуху, через который эти лучи проникают, способность быстро разряжать электростатические заряды (в элек-

троскопах *). Последнее свойство, исследованное Рутерфордом и г-ми Кюри, дает возможность измерять величину радиоактивности веществ, так как, при прочих равных условиях (например, упругости воздуха), способность разряжать в большинстве случаев не зависит от толщины слоя радиоактивного вещества, а только от величины поверхности, от толщины слоя воздуха и радиоактивной способности исследуемого вещества, хотя бы взятого в растворе. В этом отношении должно заметить, что искусственно извлеченные (как сказано далее) вещества радия превосходят природные урановые минералы в сотни тысяч раз по своей радиоактивности, а некоторые природные виды почвы, равно как и воздух, в некоторых условиях обладают хотя явными, но очень слабыми радиоактивными свойствами. Так А. В. Пель открыл, что силлурийская почва Царского Села, около С.-Петербурга, обладает некоторою степенью радиоактивности, а она, по-видимому, влияет на рост многих растений и на состояние здоровья людей.

Неожиданная своеобразность вновь открытого свойства побудила к тому, что многие вслед за Беккерелем (особенно же г-н и г-жа Кюри, Рутерфорд, Афанасьев, Гизель и др.) стали искать радиоактивность в разнообразнейших телах природы и химических препаратах. С первого же раза оказалось, что способность эта почти исключительно принадлежит соединениям двух элементов — урана и тория, которые по периодической системе отличаются тем, что обладают наивысшим весом атома между всеми элементами. Однако затем радий и ра-[734]диоактивность оказались независимыми прямо от урана и тория. Так Danne (1905) нашел радий в окрестностях d'Issy-l'Évêque (Франция) в параморфите, при совершенном отсутствии в нем урана. Особенно характерно то обстоятельство, что радиоактивное свечение оказалось почти вовсе не зависящим от предварительного освещения, чем резко отличаются лучи этого рода от тех, которые получаются при фосфоресценции. Вещества, взятые прямо из копей или долгое время хранящиеся в темноте, совершенно точно так же радиоактивны, как и те, которые лежали на свету. Изменение температуры также мало влияет на радиоактивность. Металлический уран, сплавленный в электрической печи, так же радиоактивен, как и свежеприготовленный.

Говоря вообще, радиоактивность оказалась почти пропорциональною содержанию урана или тория, так что между препаратами урана сам металл более

* Фосфор, окисляясь во влажном воздухе, также сообщает ему ту же способность, или, как говорят ныне часто, ионизирует воздух. Лебон (1900) заметил, что безводный серноокислый хинин, притягивая влагу воздуха, также ионизирует его. Вообще область явлений этого рода расширяется, но твердого и уверенного толкования в ней еще мало, что и заставляет меня лишь кратко касаться интересных вопросов, сюда относящихся. Физические особенности лучей радия (разные их виды, влияние магнита и др.) и многие опыты, до них относящиеся, надо искать уже в специальных сочинениях Кюри, Содди и др.

деятелен, чем его соединения. Но так как некоторые из природных урановых минералов, например, урановая медная руда, называемая хальколитом, и некоторые сорта урановой смоляной руды (Pechblende) оказались более радиоактивными, чем по пропорции содержания урана, и даже более, чем сам металл, и так как дробным осаждением или вообще разделением удалось выделить вещества более радиоактивные, то г. г. Кюри вывели заключение о существовании особых радиоактивных элементов *. До сих пор признаются три таких элемента: *радий*, сходный с барием, *полоний*, сходный с висмутом, и *актиний*, сходный с торием (а выделяется с железом), но доныне удалось выделить в более чистом виде только радий. Соединения радия, полония и актиния извлекали из тех остатков, которые получаются при обработке урановых и ториевых руд, но количественное содержание столь мало, что из многих тонн урановой смоляной руды до сих пор удалось получить в чистом виде едва несколько дециграммов хлористого радия. Урановая смоляная руда представляет очень сложный состав и содержит множество простых тел, разделяя которые получают между прочим и вещества, реагирующие как барий, висмут и торий, и вот в них то и содержатся указанные радиоактивные элементы. Так, например, полоний выделяется вместе с висмутом, и если его превратить в сернистый висмут, то первый возгон оказывается наиболее радиоактивным и считается за соединение полония. Полоний осаждается H_2S из очень кислого раствора ранее висмута и выпадает из азотнокислого раствора от воды также ранее висмута, но вместе с ним сурьма его выделяет из растворов (Marckwald, 1902). Актиний, признанный Дебиерном (Debiere), выделяется с торием и осаждается ранее его как от серноватисто-натровой соли, так и от перекиси водорода. *Радий* получен в наиболее чистом виде г-дами Кюри (в 1899—1902 гг.) на основании того, что хлористый радий менее хлористого бария растворим как в воде, так и в водном спирте, равно как и в соляной кислоте; углеаммиачная соль осаждает соль радия только после осаждения бария. Для него Демарсе исследовал спектр и в нем нашел характер, сходственный со спек-

* Boltwood (1905) в 22 минералах, содержащих уран, количественно определил радиоактивную способность и нашел, что ее величина в точности отвечает содержанию урана, а потому утверждает, что радий происходит из урана, и так как во всех урановых рудах содержится хоть немного свинца, то он полагает, что окончательный продукт постепенно протекающих превращений урана составляет Pb. Это все находится в связи с гипотезой о единстве вещества (см. доп. 636 и др.), но на деле ничто подобное (превращение одного простого тела в другие) ни разу еще не доказано с достаточною убедительностью. Считаю долгом ясно высказаться в том отношении, что при внимательном изучении многочисленных мемуаров, касающихся радия, до сих пор я не встретил описания ни одного явления, которое ясно доказывало бы превращение радия в какой-либо другой элемент или, вообще, случаев перехода одних элементов в другие. Многие опыты требуют проверки, часть же опытов указывает на ряд явлений для нас в настоящее время прямо необъяснимых, конечно, по их малому изучению и великой редкости исходных материалов.

трами щелочно-земельных металлов, наиболее же резкие (бария не свойственные) линии спектра от искр отвечают длинам волн: 482,6; 468,3; 453,3; 434,1; 381,5 и 365,0 миллионных мм. Пламя окрашивается от радия в карминово-красный цвет (Гизель). В 1902 г. г-жа Кюри определила, что атомный вес радия, в наиболее чистом препарате, придавая состав RdCl_2 , равен {от} 223 до 225, т. е. в среднем около 224, что и дает ему место во II группе в 12 ряду периодической системы. Чистая соль, выделенная в кристаллах, бесцветна и в темноте светится, а при сохранении окрашивается в желтый или розовый цвет, но растворенная опять дает бесцветные кристаллы. RdBr_2 , озонируя воздух, становится щелочным, причем Гизель (1902) заметил образование сильно радиоактивного газа, природа которого еще мало исследована. Дальнейшие сведения химического свойства об радиоактивных элементах до сих пор не полны, и необходимо заметить, что существующие сведения дают некоторые поводы если не сомневаться в существовании отдельных вышеназванных элементов, то не им исключительно приписывать радиоактивность, т. е. считать ее состоянием вещества, но не качеством, принадлежащим исключительно атомам определенных элементов, особенно потому, что первоначально эти качества казались принадлежащим урану * и торию. Притом Гизель показал, что радиоактивность препаратов радия при их хранении увеличивается, а для полония уменьшается (как индуцированная), а Рутерфорд нашел, что, осаждая аммиаком раствор тория почти до конца, получается в остатке раствор наиболее радиоактивный, но уменьшающий свою способность с течением времени, тогда как осадок главной массы гидрата тория первоначально мало активен, но в нем постепенно активность возрастает. Гофманн (1902) получили препараты урана и др., совершенно лишенные радиоактивности, [735] но приобретающие ее при сохранении в запертом сосуде. Особенно же поучительно то обстоятельство, что незамкнутая медная (или алюминиевая) проволока, наэлектризованная на отрицательном полюсе сильной румкорфовой спирали (потенциал в несколько тысяч вольт), приобретает радиоактивность в верхнем своем слое (Elster und Geitel, 1902) и, сняв его (например, шкуркой) получают радиоактивное вещество. По моему мнению, в настоящее время радиоактивность, пожалуй, можно считать даже *свойством или состоянием*, в которое могут прийти довольно разнообразные (но едва ли всякие) вещества, подобно тому как некоторые тела могут быть намагничены, и на радиоактивные вещества можно глядеть как на такие, которые способны приходить в такое состояние, подобно тому как железо, сталь и кобальт могут быть намагничены. Мне кажется затем вероятным, что радиоактивность связана со свойством вещества поглощать из окружающего пространства и выделять в него особое, еще неизвестное, вещество, быть может

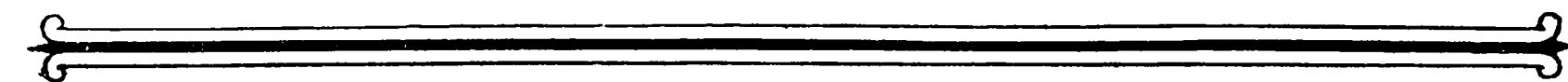
* Крукс считает, что получил уран совершенно лишенный радиоактивности, подвергая щавелево-урановую соль дробной кристаллизации.

близкое к тому, которое образует мировой эфир и проникает все тела. Особым указанием в этом последнем отношении служат два обстоятельства: во-первых, то, что в урановых и ториевых минералах найдены гелий, аргон и т. п. газы, в особом (окклюзированном или соединенном?) состоянии, а эти газы, по-видимому, составляют своего рода переход к веществу, наполняющему небесное пространство, как видно из исследований солнечной короны, северных сияний и т. п. явлений, и, во-вторых, то, что г. г. Кюри и др. при нагревании природных урановых соединений получили газ, обладающий радиоактивными свойствами, но их теряющий. Те газообразные вещества, которые выделяются препаратами радия и сходных с ним других радиоактивных веществ, носят общее название «эманация». Рутерфорд (1900—1903) с полной, по-видимому, достоверностью приписывает все внешние действия радия и подобных ему веществ именно исходящей от них эманации. Рутерфорд и Содди (1903) показали, что эманацию можно сгущать, как бы сжижать, при температуре жидкого воздуха, и что она химически не деятельна, как аргон, а Рамзай и Содди (1903—1904), что по истечении некоторого времени эманация показывает спектр гелия (а также Co и CO^2). Опыт, по-видимому, заставляет предполагать в эманации способность проникать чрез стекло и др. твердые стенки и утверждать, что эманация не однородна и претерпевает изменения во времени. Высказаться решительно во всех этих своеобразных отношениях мне кажется очень рановременным, так как явления неожиданны, а количества, с которыми делались до сих пор опыты, даже для самих соединений радия, не говоря уже об выделяемых ими эманациях, ограничивались — за недостатком материала — лишь несколькими миллиграммами. Вообще же предмет этот представляет одно из блистательнейших открытий, но в то же время и одно из наиболее загадочных конца XIX и начала XX столетия, и можно надеяться, что его разработка (предметом этим занимаются ныне многие ученые) будет немало содействовать дальнейшему реальному выяснению существующих сведений как о свете и электричестве, так и о мировом эфире, хотя на этом новом и трудном пути должно держаться с большою осторожностью.

Чтобы показать необходимость большой осмотрительности в суждениях, касающихся столь своеобразных явлений, как те, которые оказывает радий, я упомяну об опыте, обратившем на себя большое внимание и сделанном в 1903 году г-ми Кюри и Лабордом. Они взяли два, по возможности, одинаковых изоляторных (для температур) сосуда Дьюара (стр. 49), поставили их рядом и в них опустили два одинаковых термометра, которые, конечно, стали показывать одну и ту же температуру. Тогда в один сосуд погружена была запаянная трубочка с 0,7 гр. чистого бромистого радия, а в другой такая же трубочка с нерадиоактивным хлористым барием. Термометр в первом сосуде стал теперь показывать «постоянно» на 3° высшую температуру сравнительно с термометром, около которого был хлористый барий. Отсюда выводится заключение, что «соли радия постоянно выделяют теплоту». Вскоре затем Н. А. Гезехус (1903), имея лишь

0,005 гр. бромистого радия и видоизменяя опыт, с одной стороны, подтвердил показание о повышении температуры (но не более как на $0^{\circ},6$, вероятно вследствие малости массы соли), а с другой стороны, указал, что это повышение температуры длится лишь несколько часов, пока стекло термометра поглощает emanацию, и нашел, что пахучие вещества (нафталин, камфора) тоже способны, испаряясь, нагревать соседний термометр, а потому признает, что температура радия как вещества, дающего emanацию или род испарения, — ниже окружающей. Возвышение температуры Н. А. Гезехус приписывает или сгущению emanации на стенках термометра, или происходящей здесь химической реакции, вызванной присутствием радия. Вообще считаю долгом посоветовать большую осторожность в суждениях о радиоактивных явлениях уже по той внешней причине, что донныне весьма трудно повторять, проверять и видоизменять опыты с солями радия в желаемых размерах, потому что никто не имел в руках еще граммов радия, и даже миллиграммы его солей добываются с великим трудом и представляют большую стоимость. Даже химические особенности радия еще не твердо установлены и есть не мало химиков, которые сомневаются даже в существовании радия, как отдельного элемента. К. Винклер не находил существенных химических различий между препаратами радия и бария и, хотя атомный вес радия по существующим определениям явно превосходит атомный вес бария, все же имеет основание полагать, что причина различия здесь такова же, как между железом намагниченным и лишенным магнитности. На основании этого считаю излишним повторить еще раз, что всякие решительные [736] суждения, касающиеся радия по дисциплине науки должно считать рановременными, а потому лично не могу высказываться, с полною решительностью, что желал бы внушить и своим читателям. Тем не менее несомненно, что в радии научный интерес громаден и его открытие принадлежит к числу очень важных *.

* Рамзай (1903) наблюдал появление спектра гелия в собираемой emanации радия и в этом видят превращение одних элементов в другие. Но быть может, что гелий просто был в радии и из него при emanации выделяется. Вопрос весьма важен, но его точное опытное исследование не возможно, пока радий не будет доступен для исследований в количествах, допускающих точные измерения.



Н

**{РАБОТЫ ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКОГО ХАРАКТЕРА О ВЕЩЕСТВЕ
И ЕГО СТРОЕНИИ, О СПОСОБАХ ЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ}**

(1889—1905 гг.)

1h

**ПОПЫТКА ПРИЛОЖЕНИЯ К ХИМИИ ОДНОГО ИЗ НАЧАЛ
ЕСТЕСТВЕННОЙ ФИЛОСОФИИ НЬЮТОНА**

**ЧТЕНИЕ В ЛОНДОНСКОМ КОРОЛЕВСКОМ ИНСТИТУТЕ
(ROYAL INSTITUTION OF GREAT BRITAIN)**

19/31 мая 1889 г.

Мм. Гг.

[16] Мертвая природа древних ожила перед глазами современников. Убеждение во всеобщем распространении движения началось с видимого неба, кончилось невидимым миром частиц. Когда земля сдвинулась с своих устоев и покатила в пространстве, тогда пытались закрепить солнце и звезды. Но астрономия показала, что солнце неуклонно движется по звездным областям со скоростью около 50 километров в секунду. В самих звездах, названных неподвижными, усматриваются всякие перемены и разные виды движений. Свет, теплота, электричество — как звук — оказались видами движений, анализ которых составляет силу современного знания, столь блистательно возвещаемого с кафедр, унаследованных от Фарадея. Перед глазами исследователей, и особенно перед Максвеллом, как в Божественной Комедии пред Дантом, в невидимой массе газов стали столь очевидными быстрые движения, столкновения и удары газовых частиц, что оказалось почти возможным считать эти удары и уловить многие особенности столкновений. Этот вид невидимых движений можно тотчас сделать очевидным, демонстрируя разность быстроты проникновения чрез пористые стенки легких, быстро несущихся частиц водорода и более тяжелых,

медленных частиц воздуха. Внутри жидкостей и твердых тел пришлось признать затем хоть ограниченные, но упорные движения частиц; иначе и нельзя понять, например, хотя бы знаменитых опытов Грема над диффузией в жидкой и студенистой среде. Не будь уверенности нашего времени в движении, существующем в твердых телах, разве мог бы Спринг смешивать тщательно высушенные, не гигроскопические порошки калийной селитры и уксуснонатровой соли, чтобы убедиться в химическом воздействии этих тел, давших для убеждения недоверчивых, чрез обмен металлов, смесь двух гигроскопических твердых же солей: чилийской селитры и уксуснокалиевой соли.☺

В этом кажущемся хаосе всеобщего — от звезд до атомов — движения, однако, царствует стройный порядок, принимавшийся за неподвижность и зависящий от консервативных начал подвижного равновесия, постигнутых гением Ньютона и облеченных его наследниками в подробный анализ частных следствий величественнейшего образа — относительного покоя во всеобщем, живом движении.

Но невидимый мир химических изменений совершенно сходен с видимым миром небесных тел, потому что наши атомы такие же индивидуумы невидимого мира, как планеты, спутники и кометы астрономов, а наши частицы сходны с такими системами, как солнечная или как системы двойных звезд. Аммиак (NH_3) представляется проще всего содержащим свое сдерживающее солнце азота и свои планеты водорода, а поваренная соль (NaCl), как двойная звезда из натрия и хлора *. Притом, с тех пор, как узнали неразрушаемость простых тел, химические превращения нельзя иначе понимать, как в виде перемещений и движений, а производство при помощи их гальванического тока, света, тепла, давления или паровой силы наглядно убеждает в том, что акт химического воздействия неизбежно сопряжен с громадным невидимым передвижением, ведущим свое начало от движения атомов в частицах. Астро-

* В этом смысле растворы и им подобные неопределенные соединения, а также такие сложные комплексы, как белковые вещества, можно уподобить звездным туманностям, в различных их фазах. (Позднейшая приписка).

номы и механики поняли и сосчитали запас живой силы, изучая видимые движения небесных и земных тел. А химикам — надо идти обратно. Видя запас живой силы, проявляющийся в атомах и частицах при акте их взаимодействия и выражающийся в физических и механических проявлениях, их сопровождающих, химики должны признать в самых частицах атомы в движении, снабженными живою силою, которая не творится и не пропадает, как самая [18] материя. Следовательно, в химии должно признавать и искать подвижные равновесия не только между частицами, но и внутри их между атомами. И много из них уже найдено, хотя и не везде, потому что ищут немногие и нередко еще поныне многие забывают даже о самой возможности существования движений внутри частиц, представляемых большей частью в состоянии мертвенного покоя.

Химические эволюции вещества, столь легко и быстро совершающиеся, так своеобразны и многочисленны, что простота и правильность, закономерно в них действующие, как всюду в природе, долго скрывались от исследователей. Симпатия, сродство, вся прихотливость людских отношений казались здесь вполне выраженными, с той лишь разностью, что индивидуальный характер серебра или какого-либо другого вещества оказывается в точности повторяющимся в каждой его отдельности — от громадных масс до малейших долей вещества, а потому принадлежащим его частицам.

Но также прихотлив казался, при первом знакомстве, и мир небесных светил, до того, что астрологи думали уловить связь между личностями людей и сочетаниями планет. Благодаря гению Лавуазье и Дальтона, человечество узнало в невидимом мире химических сочетаний простые законы такого же порядка, какой указан Коперником и Кеплером в видимом планетном мире. Узнали и ежечасно узнавать продолжают: *что* при химических эволюциях сохраняется и *как* изменяются сочетания неизменного, сумели предугадывать не только возможные сочетания, но и самое существование еще неизвестных атомов простых тел и нашли на пользу людскую множество приложений. Однако представление о симпатии и сродстве еще крепко живет в нашей науке. Это потому, что

почва для Ньютона в химии только подготавливается и невидимый мир химических атомов лишь ждет своего творца химической механики, для которого наше время собирает массу индукций, хорошо обработанных материалов и разносторонних выводов, как ко времени Ньютона в астрономии и механике. При этом следует обратить внимание на то, что Ньютон долго занимался химическими опытами, и, обсуждая вопросы небесной механики, постоянно имел в виду взаимодействие миров беспредельно малых, проявляющееся в химических эволюциях. Уже по этому одному, а также для сохранения единства начал, мне кажется, что между бессмертными принципами Ньютоновой или естественной философии должно прежде всего искать таких, которыми [19] возможно объяснить разные стороны современных химических сведений, дабы приблизить время истинной химической механики. Пусть послужат указанные соображения оправданием той попытки, которую я решаюсь предложить, как поборник всеобщности Ньютонových начал, могущих охватить весь механизм мировых явлений — от вращения неподвижных звезд до перемещений химических атомов.

Для оправдания своей попытки — приложить одно из динамических начал Ньютона к объяснению состава и реакций химических частиц — считаю сверх того необходимым вспомнить, что еще недавно в химических эволюциях видели лишь односторонние притяжения. Так, например, из того, что накалившее железо разлагает воду, выделяя водород, хотели судить о том, что кислород воды имеет большее притяжение к железу, чем к водороду. Но водород способен, образуя воду, отнимать кислород от накаленной железной окалины, а потому можно было признавать прямо обратное.

В этом отношении за последние десятилетия в химии произошло постепенное, едва заметное, но глубокое изменение во взглядах и исследованиях. Везде стали искать и всюду нашли консервативные системы или подвижные равновесия, по существу сходные с теми, какие физика и механика давно открыли в видимом мире и какими управляется самое положение миров во вселенной. Там, где видели сперва лишь односторонние химические стремления, нашли побоч-

ные и даже прямо противоположные, между которыми и наступает подвижное равновесие, не исключающее ни того ни другого направления, но их взаимно регулирующее. В горящем пламени, в доменной печи, в образовании каждой соли, с особою же ясностью в двойных солях и при кристаллизации растворов оказалась не борьба, кончающаяся победой, как думали прежде, а встреча сил, мир подвижного равновесия, управляемый воздействием многих сил и стремлений. Так, углеродистое вещество горит за счет кислорода воздуха, развивая массу тепла, образуя продукты горения, и в них казалось удовлетворенным взаимное влечение кислорода и горючих начал. Но оказалось, что теплота горения способна разлагать эти продукты горения, разъединять кислород от горючего начала, а потому для понимания горения приходится принимать, даже при нем, равновесие между противоположными реакциями, тепло дающими и его поглощающими. Точно так же при простом растворении соли [20] в воде, очевидно, необходимо принять, с одной стороны, образование усложненных частиц соединения воды с солью, а с другой стороны — разъединение, рассеяние происходящих и содержащихся частиц. Поэтому мы и видим ныне два, как бы противоречащие друг другу, как бы исключаящие течения при изучении растворов: одни видят в них лишь акт созидания, ассоциацию, другие же одну диссоциацию — распадение. Истина, очевидно, в середине, то есть в подвижном равновесии то соединяющихся, то распадающихся частиц, как я пытался доказывать в своем исследовании водных растворов *. Громадное большинство химических превращений, казавшихся всегда победоносно действующими в одну сторону, — оказалось обратимым до прямой противоположности. Элементы, вовсе отказывающиеся прямо соединяться друг с другом, оказались часто способными косвенными путями образовать сравнительно прочные тела, например, хлор с углеродом, а потому о симпатии и антипатии, которые думали с людей переносить на атомы, следовало бы забыть до тех пор, пока не уяснится механизм химических отношений.

* Исследование водных растворов по удельному весу. — С.-Петербург, 1887. ☉

Но припомним, что хлор, не дающий с углем хлористого углерода, поглощается, как бы растворяется углем в сильной мере, что заставляет думать о зачатках химического воздействия даже в акте внешнего, чисто поверхностного прикосновения и невольно наводит на мысль о глубоком единстве сил природы, столь горячо защищавшемся сэром Вильямом Грове, который сознательно поставил свой знаменитый парадокс. Грове именно заметил, что платина, расплавленная в пламени гремучего газа, где образуется вода, падая в воду, ее разлагает, образуя вновь гремучий газ. Разрешение этого парадокса, как многих парадоксов эпхи возрождения, послужило в наше время к установке Генрихом Сен-Клер-Девиллем понятия о диссоциации и равновесиях и заставило вспомнить учение Бертолле, которое, несмотря на блестящее подтверждение Генрихом Розе и Гладстоном, не прививалось до тех пор в химических понятиях.

Не для того вспоминаю я о химических равновесиях вообще и в частности о диссоциации, чтобы развивать этот предмет, полный ныне подробной разработки и разнообразных приложений, а только для того, чтобы в этом примере указать на законность стремления взглянуть на химические эволюции со стороны, чуждой [21] понятиям, выраженным в самом названии химических сил «сродством». Химические равновесия, диссоциация, изучение скоростей химических процессов, термохимия и спектроскопия, а всего более определение влияния масс и искание связи между свойствами и весами частиц и атомов, словом огромная масса важнейших сторон современных химических исследований ясно уже указывает на близость времени полного подчинения химических доктрин той дисциплине, которая создана в *Principia* Ньютона.

Для плодотворности их приложения, очевидно, недостаточно признавать в химических системах или частицах покой статического равновесия, а должно уловить именно условия возможных и действующих подвижных равновесий и приложить динамические начала. Но уже множество разных сторон заставляет отказаться от статических равновесий в частицах, и последнее, однако сильно

укрепленное, прибежище этим началам составляет, по моему мнению, то — ныне господствующее — учение об атомности или валентности элементов, которое кладется обыкновенно в основу современных исследований об органических или углеродистых веществах. Учение это столь блистательно повело к уяснению многих химических отношений и случаев изомерии или разности свойств при одинаковости состава и так плодотворно во множестве своих приложений и отдаленнейших следствий, касающихся углеродистых соединений, что необходимо признать его за великий успех химических знаний, практически ясно выразившийся, как в синтезе многих сложнейших соединений, входящих в состав организмов, так и в создании беспредельного количества новых углеродистых веществ, из которых краски каменноугольного дегтя видимо превосходят самое могущество создающей органической деятельности. А между тем учение о «структуре» углеродистых соединений явно и прямо не приложимо к исследованию других элементов, потому что при рассмотрении первых можно принимать в атомах углерода определенное и всегда одинаковое число сродств, в соединениях же других элементов, очевидно, это недопустимо. Так, например, атом углерода дает только одно соединение с 4 атомами водорода и только одно соединение с 4 атомами хлора в частице, атомы же хлора и водорода между собою соединяются только один на один. Простота тут видна и из нее легко и твердо идти дальше. Не таковы другие элементы. Атом фосфора соединяется, например, с 3 и 5-ю атомами хлора, а потому простота и твердость применения [22] структурных понятий здесь теряются. Атом серы соединим только с 2-мя атомами водорода, но с кислородом дает разные и более высокие степени соединения. Периодическая зависимость, существующая между всякими свойствами элементов, например, их способностью давать те или другие соединения и их атомным весом, показывает, что эта изменчивость атомности подчиняется арифметически точному и общему закону⁹ и только лишь для углерода и для его близких аналогов имеется случай постоянной, сохраняющейся атомности. Нельзя же признавать постоянным и коренным свой-

ством атомов такую их способность, которая по существу оказывается переменной. Но отказавшись от постоянства и всегдашнего удовлетворения сродства, то есть признавая возможность свободных сродств, многие сохраняют понятие об атомности элементов *«в данных условиях»* и на этом шатком основании строят здание химических частиц, конечно, лишь потому, что представление о числе сродств, принадлежащих элементам, тотчас дает сознанию простой, статический образ для суждений о составе сложнейших частиц. Не стану входить в подробности различных следствий и противоречий (особенно же касающихся числа изомеров, возможных при допущении свободных сродств), из того вытекающих, потому что главная, исходная точка всех соображений этого рода страдает коренным недостатком, стоя в противоречии с динамизмом. Частицу представляют, как выражался еще Лоран, архитектурным зданием, стиль которого определяется основным расположением некоторых атомов, а подробности украшений, могущие изменяться при том же стиле, входящими элементами. От того-то к современным представлениям этого рода столь хорошо подходит название «структурные» — и от того-то структуристы ищут оправдать тетраэдрическое, шестигранное или призматическое расположение атомов углерода в бензоле. Очевидно, что дело идет при этом о статическом положении атомов в частице, а не о динамическом их отношении. Атомы структурных понятий — мертвые фигуры шахматной доски, одаренные лишь кличками живых существ, а не живые существа, действующие под руководством дисциплины, но обладающие каждый своим запасом сил, какими их должно представить при современном состоянии знаний. Во времена Гаю также статически и структурно смотрели на кристаллы, но изучая их физические свойства и самое образование, кристаллографы оставили уже прежнюю точку зрения и подчинили свои доктрины динамике.

[23] Ближайшую цель моего изложения составляет попытка показать возможность, исходя из третьего динамического закона Ньютона, сохранить в химии все выгоды, достигнутые «структурным» учением, не впадая в надобность строить частицы в неподвиж-

ные стереометрические фигуры и придавать атомам определенное — ограниченное валентностью — число направлений притяжения или сродств.

Обширность предмета заставляет избрать лишь самую малую его часть, а именно избираю замещения, не касаясь, по существу, соединений и разложений *, и ограничиваюсь притом лишь простейшими примерами, которые, однако, открывают виды на всю природную сложность химических отношений. По этой-то причине, если встретятся случаи возможности происхождения группировок, например, подобных H^4 и CH^6 , как остатков частиц CH^4 или C^2H^6 , то мы не станем над ними останавливаться, так как они, сколько то известно, при своем, даже временном, появлении тотчас распадаются на две частицы $\text{H}^2 + \text{H}^2$ или $\text{CH}^4 + \text{H}^2$, способные к отдельному существованию, а потому в элементарном акте замещения участвовать не могут. О тех же простейших частицах, которые мы станем брать за исходные, то есть о тех, части которых могут участвовать в замещениях, об этих простейших частицах можно судить по периодическому закону, ставящему их в прямую зависимость от величины атомного веса входящих элементов.☉ Таковы, например, частицы следующих водородных соединений:

HF ,	H^2O ,	H^3N ,	H^4C ,
Фтористый водород	Вода	Аммиак	Метан

отвечающих элементам, которых атомные веса последовательно убывают:

$$\text{F} = 19, \quad \text{O} = 16, \quad \text{N} = 14, \quad \text{C} = 12.$$

* Рассматривая одни замещения, можно понять все то (особенно же число изомеров, причину изомерии, предел и т. п. для углеродистых соединений), для чего создано и чем крепко структурное учение. Поэтому ограничиваюсь замещениями, но так как множество замещений, в действительности, чересчур часто состоят из суммы реакций присоединения и распада, то приходится местами касаться случаев распада и соединения. В примере это становится очевидным. Этилен C^2H^4 не прямо дает продукт своего замещения $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$, а сперва с бромом соединяется, образуя $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$, а потом распадается на HBr и $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$. Так спирт $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ не прямо дает уксусную кислоту, а в промежутке

[24] Ни арифметический порядок (1, 2, 3, 4 атома водорода), ни вся совокупность сведений об элементах не позволяют вставить в этот типический ряд еще какой-либо иной элемент; а потому для водородных соединений здесь виден основной прием природы, создающий простейшие химические соединения, которые — одни — мы берем за исходные. Но и они способны соединяться между собою, как видим, например, в свойстве фтористого водорода HF давать плавиковую кислоту или гидрат, то есть соединяться с водою. То же замечается в способности аммиака с водою образовать едкую щелочь $\text{NH}^3\text{N}^2\text{O}$ или NH^4OH .

После этих необходимых предварительных замечаний перейдем к самой задаче: объяснить, так называемую, структуру или, лучше, конституцию, то есть состав и превращение частиц, не прибегая к учению структуристов, из начал Ньютоновой динамики.

Из трех аксиоматических или исходных начал Ньютона только третье может быть прямо относимо к химическим частицам, как системам атомов, в которых необходимо предполагать взаимное влияние частей друг на друга и сложные, относительные их движения. Химические воздействия всякого рода совершаются, конечно, через преобразование тех внутренних движений, о природе которых пока еще мало что известно, но которые необходимо признать уже в силу совокупности современных сведений о движении, всюду в природе господствующем, и в силу того, что химические превращения всегда состоят в изменении содержания или отношения атомов в частицах. Третий же закон Ньютона *, относящийся ко всяким системам, гласит, что «действие всегда сопровождается противодействием и с ним равно». При всей краткости, даже сжатости

образует алдегид $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, о чем говорится далее два раза, сперва со стороны водорода, а потом со стороны углеводородной группировки, хотя этот самый алдегид можно прямо выводить из этана CH^3CH^3 , заменяя в нем два водорода кислородом: CH^3CHO .

* Lex III: Actione contrariam semper et aequalem esse reactionem, sive corporum duorum actiones in se mutuo semper esse aequales et in partes contrarias dirigi.

изложения своих аксиом, Ньютон здесь, однако, присовокупил объяснение, то есть изложил аксиому иначе: «действие, оказываемое телами друг на друга, всегда одинаково и направлено в противные стороны». Эта простая истина и составляет исходную точку для понимания возможности подвижных равновесий, то есть консервативных систем. Она же может, удовлетворяя даже дуалистов, объяснить, помимо новых допущений, сохранение тех химических стилей, для которых созданы были унитарные типы Дюма, Лорана и Жерара, и тех [25] видов атомных соединений, которые структуристы статически выражают в атомности или валентности элементов и в их связи различным числом сродств.

В самом деле, если система атомов или частица дана, то в ней по третьему закону Ньютона, каждая часть атомов действует на остальную часть атомов в том же роде, с такой же силой, как эта вторая часть атомов действует на первую. Отсюда прямо заключаем, что обе части атомов, образующих частицу, не только эквивалентны между собою, как следует по закону Дальтона, но также что они, если взаимно соединены, то могут и замещать друг друга. Пусть дана частица, содержащая атомы АВС, по закону Ньютона ясно, что действие А на ВС равно действию ВС на А и если первое направлено на ВС, то второе на А и следовательно там, где может быть в подвижном равновесии А, может на его месте быть и также действовать ВС. Точно также действие С равно действию АВ. Словом: всякие две части атомов, образующих частицу, между собою эквивалентны и могут друг друга замещать в иных частицах, или: имея способность удерживать друг друга, атомы или их комплексы обладают способностью замещать друг друга. Назовем это следствие очевидной аксиомы — *принципом замещений* и приложим его к тем, выше-выставленным, типическим формам водородных соединений, которые по своей простоте и правильности давно, много раньше появления учения о структуре, служили исходной точкой химических суждений.

По типу фтористого водорода HF или по образцу систем двойных звезд сложено множество простейших частиц. Для нас довольно

вспомнить лишь немногие, например, частицы хлора Cl^2 , водорода H^2 и хлористого водорода HCl , всякому знакомого в водянном растворе под именем соляной кислоты, представляющей много сходства в своих отношениях с HF , HBr и HI . Деление на две части возможно здесь лишь одним способом, а потому принцип замещений дает возможность ждать замещений между хлором и водородом, если они способны между собою соединяться. Было время, когда ни один химик не мог допустить даже мысли о чем-либо подобном; тогда казалось, что способность взаимного соединения указывает на полярное различие соединенных частей и устраняет всякую мысль о замене одного составляющего начала другим. За 50 лет сему назад, благодаря наблюдательности и пытливости Дюма и Лорана, такой предрассудок[26] устранен и тогда, в сущности, уже показан принцип замещения. Прямо хлор или бром, действуя на многие водородистые вещества, становятся на место их водорода, а замещаемый водород с другим атомом хлора или брома образует хлористый или бромистый водород. Во всех типических водородных соединениях это совершается. Так с водородным газом хлор этим путем дает реакцию, возбуждаемую даже светом, и образует хлористый водород. Со щелочами, составленными подобно воде, и даже с нею самой, однако лишь при действии света и только отчасти, по причине разлагаемости HClO , путем этим хлор образует белильные соли, которые равны щелочам с замещением их водорода — хлором. В аммиаке и метане хлор также замещает их водород. Из аммиака таким способом происходит так называемый хлористый азот NCl^3 , необыкновенно легко, с сильным взрывом — от происходящих газов — распадающийся на хлор и азот. Из болотного газа или метана CH^4 этим путем последовательно получены все возможные замещения, из которых хлороформ CHCl^3 наиболее популярен, а хлористый углерод — наиболее поучителен. Но в силу того, что хлор и бром действуют указанным путем на простейшие типические водородные соединения — таково же их действие и на сложные, производные водородные соединения. Это можно легко демонстрировать, например, над бензолом C^6H^6 , водород которого лишь медленно, при действии

света, реагирует с жидким бромом, но от прибавки к бром, как показал Г. Г. Густавсон, малейшего количества металлического алюминия приобретает способность реагировать сразу, развивая массу бромистого водорода.

Если перейдем ко второму типическому водородному соединению, то есть к воде, то ее частицу HON можно делить уже двояко: на атом водорода H и водный остаток или гидроксил OH , с одной стороны и, с другой, на кислород O и два атома водорода H^2 , а потому по принципу замещения очевидно, что один атом водорода H может замещаться водным остатком OH , а два атома водорода H^2 одним атомом кислорода O . Оба эти вида замещений составляют пути окисления, то есть прибавления или вхождения в состав кислорода, столь обычные в природе и практике и происходящие как при помощи кислорода воздуха, так и при содействии различных окислителей или веществ, легко от себя отдающих кислород. Нет надобности перечислять беспредельное множество случаев подобных реакций окисления. Довольно сказать, что в первой из них прямо прибывает кислород и то положение, такую химическую функцию, какую сперва занимал водород, теперь — после замены — начинает выполнять водный остаток. Так из аммиака NH^3 получается гидроксилламин $\text{NH}^2(\text{OH})$, сохраняющий многие свойства аммиака; так из метана и из массы других углеводородов через замену водорода остатком воды получается метиловый $\text{CH}^3(\text{OH})$ или другие спирты. Столь же обычна замена и двух атомов водорода атомом кислорода, могущая совершаться и происходящая с водородистыми веществами. Так, например, этим путем спиртовые жидкости, заключая этиловый или винный спирт $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})$, окисляются в уксус, то есть дают уксусную кислоту $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}(\text{OH})$. Точно также едкий аммиак, или летучая щелочь, то есть соединение воды с аммиаком $\text{NH}^3\text{H}^2\text{O}$ или $\text{NH}^4(\text{OH})$, заключая много водорода, путем окисления меняет свои четыре атома водорода на два атома кислорода, образуя азотную или селитрянную кислоту $\text{NO}^2(\text{OH})$. На почве полей, особенно же быстро в тропических странах, ежегодно летом идет такой процесс превращения аммиачных солей в селитры. Тот способ, которым

это совершается, хотя сложен, хотя и в нем замешаны вездесущие микроорганизмы, однако по существу совершенно таков же, как переход спирта в уксус или гликоля $C^2H^4(OH)^2$ в щавелевую кислоту, если мы взглянем на процессы окисления с высоты Ньютоновых начал. Но говоря о приложении принципа замещения к воде, не умножим примеров, а обратим внимание на два особые обстоятельства, связанные с самым механизмом замещений.

Во-первых, на то, что замена двух атомов водорода одним атомом кислорода, по существу дела, может идти в два приема, потому что частица водорода содержит именно два его атома; а потому, под влиянием кислорода, она, образуя воду, может отделяться раньше, чем успеет заместиться кислородом. Потому мы видим, что в промежутке между превращением спирта в уксусную кислоту стоит образование алдегида C^2H^4O , который, как и показывает самое его название, происшедшее от слов *alcohol dehydrogenatus*, есть спирт, лишившийся водорода. От того-то алдегид с водородом дает спирт, а с кислородом уксусную кислоту. По той же причине между аммиаком и азотной кислотой $NO^2(HO)$ должны быть и в действительности происходят продукты промежуточные, содержащие или меньше водорода, чем аммиак, или меньше кислорода, чем азотная кислота, или меньше [28] воды, чем едкий аммиак. Так, между продуктами раскисления азотной кислоты или окисления аммиака встречается не только гидроксилламин, но также и закись азота, и азотистый, и азотоватый ангидриды. Так, происхождение азотистой кислоты отвечает или отнятию одной пары водорода от едкого аммиака и замене водорода кислородом: $NO(OH)$, или замене в аммиаке трех водородов водным остатком $N(OH)^3$ с отнятием воды: $N(OH)^3 - H^2O = NO(OH)$. Особенности и свойства азотистой кислоты в этих соображениях выражаются ясно, например действие на аммиак и превращение чрез окисление в азотную кислоту *.

* Особо поучительно в этом отношении то, что столь мало ожидавшаяся азотистоводородная кислота N^3H Курциуса (1890) оказалась очень просто понимаемой на основании закона замещений (см. «Основы химии», 6 изд. 1895 г., стр. 190), так как ее образование схематически выражается замещением H^2

И с другой стороны, говоря о приложении принципа замещений к воде, необходимо видеть, что водород и водный остаток, Н и ОН, не только способны соединяться между собою, но и должны обладать способностью соединяться сами с собою, то есть должны образовать H^2 и H^2O^2 . Таковы и суть водород и перекись водорода. Вообще, если частица АВ существует, то существовать могут и частицы АА и ВВ. Однако прямое превращение этого рода для самой воды неизвестно, потому, конечно, что в момент образования водород воздействует на перекись водорода, как видим прямо в опыте, и еще потому, что перекись водорода H^2O^2 представляет сложение, заключающее частицы водорода H^2 и кислорода O^2 , могущие существовать свободными. Однако ныне уже должно принять за несомненное, что в момент горения водорода или водородистых продуктов перекись водорода не только всегда образуется, но по всей вероятности даже всегда предшествует самому образованию воды. Этого должно было искать на основании закона Авогадро—Жерара, заставляющего ждать именно во всех случаях первой фазы реакции между равными объемами паров и газов, в перекиси же водорода содержатся именно равные объемы простых газов, ее образующих. Непрочность перекиси водорода или легкость ее распада на воду и кислород, происходящий даже от простого прикосновения (контакта) с пористыми [29] веществами, служит причиной как того, что она не остается при горении, так и того, что она не образуется при разложении воды. Приведу здесь еще то соображение, что для перекиси водорода можно представить дальнейшие замещения водорода водным остатком, чрез что должны образоваться тела состава воды, еще выше окисленной: H^2O^3 и H^2O^4 , как давно разыскивали Шёнебейн и Бунзен, а ныне ищет Бертелло. Но здесь, вероятно, наступит конец присоединению, потому что мы видим во множестве других случаев конец прибавки кислорода, именно тогда, когда взойдет четыре

в NH^3 , остатком N^2 из закиси азота N^2O , кислород которой дает с H^2 воду, отношение же закиси азота к аммиаку прямо видно из того, что NH^3 должен дать чрез мену H^2 — О гидрат NHO , которому N^2O отвечает, как ангидрит. (Позднейшая приписка).

кислорода. Так OsO_4 , KClO_4 , KMnO_4 , K_2SO_4 , Na_3PO_4 и т. п. составляют высшие пределы окислений *.

Так как центром всяких теоретических обобщений в химии за последние лет 40, со времени встречи идей Берцелиуса, Дюма, Либиха, Жерара, Вильямсона, Франкланда, Кольбе, Кекуле и Бутлерова, стали органические или углеродистые соединения, то пропуская, для сокращения времени, особое рассмотрение аммиачных производных, очень простых в смысле принципа замещений, мы остановимся на его приложении именно к углеродистым соединениям, исходя из метана CH_4 , как единственного простейшего углеводорода, содержащего в своей частице один атом углерода. По указанному принципу из



могут происходить прежде всего всякие соединения CH_3X , CH_2X_2 ,

* Так как более 4-х атомов водорода к одному атому элемента не присоединяется, так как водородные соединения (например HCl , H_2S , H_3P , H_4Si) элементов образуют высшие кислоты всегда с 4-мя кислородами, так как высшая известная форма окислов (OsO_4 и RuO_4) содержит также 4 кислорода, так как 8-мь групп периодической системы, отвечая высшим солеобразным окислам:



имплицитно упоминаемые отношения и так как ближайших аналогов (как, например, Mg , Zn , Cd и Hg или Cr , Mo , W и U , или Si , Ge , Sn и Pb , или F , Cl , Br и I и т. д.) между элементами неизвестно более 4-х, то мне кажется, что для химической механики в этих отношениях представляется глубокий интерес и смысл. А так как моему воображению кажется очень привлекательною мысль о единстве плана природы, действующего при сложении небесных систем и химических частиц, особенно потому, что тогда атомное учение сразу приобретает свой истинный смысл, то я напому следующие факты, относящиеся к солнечной системе: больших планет всего 8; из них 4 внутренних не только отделены астероидами от 4-х внешних, но и отличаются от них во многих отношениях (например, малым диаметром и большой плотностью), у Сатурна с его кольцом 8-мь спутников, а Юпитер и Уран имеют по 4 спутника. Из этого видно, что в солнечной системе мы встречаем те же числа, 4 и 8, какие проявляются при сложении химических частиц.

СНХ^3 и СХ^4 , в которых Х есть элемент или же остаток эквивалентный водороду, то есть способный его заменять или с ним соединяться. Таковы продукты хлорного замещения, упомянутые выше, таков древесный спирт $\text{СН}^3(\text{ОН})$, где Х есть водный остаток, таково же и множество иных углеродистых производных. Совершая, например, при помощи водного остатка дальнейшую замену водородов метана, получим последовательно: $\text{СН}^2(\text{ОН})^2$, $\text{СН}(\text{ОН})^3$ и $\text{С}(\text{ОН})^4$. Но если при этом обратим внимание на то, что в $\text{СН}^2(\text{ОН})^2$ содержатся два гидроксила в таком же виде, как в перекиси водорода $\text{Н}^2\text{О}^2$ или $(\text{ОН})^2$, и притом не только в одной частице, но и вместе, у одного и того же атома углерода, то здесь должно ждать такого же распада, как и для перекиси водорода и притом именно с выделением воды, как самостоятельно существующей частицы, а потому $\text{СН}^2(\text{ОН})^2$, как и видим в действительности, прямо дает воду и окись метилена $\text{СН}^2\text{О}$, которая есть метан с заменой кислородом двух атомов водорода. Точно так же из $\text{СН}(\text{ОН})^3$ образуется вода и муравьиная кислота $\text{СНО}(\text{ОН})$, а из $\text{С}(\text{ОН})^4$ вода и углекислота $\text{СО}(\text{ОН})^2$ или прямо углекислый газ СО^2 , который будет поэтому ничем иным, как метаном, с двукратною заменю в нем пары водорода кислородом. Так как ничто не заставляет считать четыре водорода метана чем-либо отличающимися друг от друга, то все равно, каким бы путем мы ни получили одно из указанных соединений — оно будет тождественно, то есть здесь не будет случаев настоящей изомерии. Но, однако, и здесь легко могут быть те случаи изомерии, которым придают специальное название метамерии. Так, например, в муравьиной кислоте два водорода: один при углероде, оставшийся от метана, другой при кислороде, вошедший в виде водного остатка, и если один из них заменить каким-либо Х — очевидно, что получатся, при одинаковом составе, тела различной конституции или различного образа движения атомов в частице, а потому и иных свойств и реакций. Так, если Х есть метил СН^3 или группа, могущая замещать водород, потому что она с ним содержится в самом метане, то с заменю этою группою первого водорода получается из [31] муравьиной кислоты уксусная кислота $\text{ССН}^3\text{О}(\text{ОН})$, а с заменю

водорода водного остатка образуется муравьино-метиловый эфир $\text{СНО}(\text{ОСН}^3)$. Они настолько различны между собою физически и химически, что на первый раз даже неслыханно допустить в них одни и те же атомы и в том же числе. Уксусная кислота, например, кипит выше воды и ее тяжелее, а метамерный с нею муравьино-метиловый эфир легче воды и кипит около 30° , то есть испаряется чрезвычайно легко.

Но перейдем к соединениям углерода, содержащим два его атома в частице, как в упомянутой уксусной кислоте, и выведем их из метана по принципу замещений. Он прямо говорит, что метан СН^4 можно делить только следующими четырьмя способами:

1) На группу СН^3 эквивалентную с Н. Замену этого рода назовем метилированием.

2) На группу СН^2 и Н^2 . Этот вид замещения назовем — метиленированием.

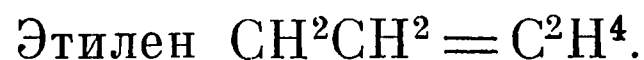
3) На СН и Н^3 , замену между которыми станем называть ацетиленированием, и

4) на С и Н^4 , замену которых будем называть карбонированием.

Очевидно, что углеводородистые соединения, содержащие 2 атома углерода, могут происходить из метана СН^4 , содержащего лишь 4 водорода, только по трем первым способам замены. Карбонирование дало бы уголь, если бы могло прямо происходить и если бы в частице угля, в действительности очень сложной, т. е. сильно полимеризованной (как я давно доказываю разными способами), могло содержаться только С^2 , как в частицах О^2 , Н^2 , N^2 и т. п. Через метилирование из болотного газа, очевидно, получим:



Через метиленирование, т. е. через замену Н^2 группою СН^2 , метан образует:



Через ацетиленирование, т. е. через замену трех водородов Н^3 в метане его же остатком СН получается:



Никаких иных углеводов с двумя атомами углерода в частице быть не должно, если мы правильно применили прин[32]цип Ньютона. Все они давно известны и в каждом из них можно производить не только те типические замещения, которых пример указан для метана, но и все виды иных замещений, как это видно из немногих примеров, которыми мне кажется возможным, в достаточной мере, объяснить всю громадную сложность производных, могущих по принципу замещения отвечать каждому углеводороду. Ограничимся примером этана CH^3CH^3 и замены в нем водорода водным остатком. Вот всевозможные виды такой замены:

1) $\text{CH}^3\text{CH}^2(\text{OH})$ — это есть ни что иное, как обыкновенный винный или этиловый спирт $\text{C}^2\text{H}^5(\text{OH})$ или $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.

2) $\text{CH}^2(\text{OH})\text{CH}^2(\text{OH})$ — это гликоль Вюртца, столь осветивший всю историю спиртов. Ему может быть изомер $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OH})^2$, но он, как видели выше для $\text{CH}(\text{OH})^2$, распадается, выделяя воду и образуя упомянутый выше альдегид CH^3CHO , способный с водородом давать спирт, а с кислородом уксусную кислоту. Если гликоль $\text{CH}^2(\text{OH})\text{CH}^2(\text{OH})$ потеряет воду, то даст, как прямо видно, уже не альдегид CH^3CHO , а его изомер CH^2CH^2 окись этилена,

O

причем мы означили особым способом кислород, вставший на место двух водородов этана, взятых от разных атомов углерода *.

* Возможен еще изомер $\text{CH}^2\text{CH}(\text{OH})$, т. е. виниловый спирт, относящийся к этилену CH^2CH^2 , но по принципу замещения из CH^4 — невозможны другие изомеры состава $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, например $\text{CHCH}^2(\text{OH})$, потому что он ответил бы углеводороду $\text{CHCH}^3=\text{C}^2\text{H}^4$, изомерному этилену, а его нельзя произвести из метана. Если бы такой изомер существовал, он происходил бы из CH^2 , а подобных производных доныне неизвестно. В том-то и видна несостоятельность исходных точек статического-структурного учения, что сперва допускается постоянная атомность, а потом она отвергается, фактами доказывается как первое, так и второе, откуда, мне кажется, и следует сделать вывод о том, что структурная точка зрения, принеся свои вклады в науку, отжила свой век и должна быть преобразована, как преобразовались в свое время учения электрохимиков, радикалистов и последователей учения о типах. Как нельзя ныне оставаться на этих точках зрения, так пора оставить и структурную точку воззрений. В химической

3) $\text{CH}^3\text{C}(\text{OH})^3$ распадается, как $\text{CH}(\text{OH})^3$, образуя воду и уксусную кислоту $\text{CH}^3\text{CO}(\text{OH})$. Очевидно, что эта кислота есть не что [33] иное, как муравьиная $\text{CHO}(\text{OH})$ с заменой водорода метилом. Не входя в разбор целой массы возможных здесь производных, обратим лишь внимание на то, что, растворяя уксусную кислоту в воде, получают наибольшее сжатие и наибольшую вязкость именно тогда, когда приходится на частицу $\text{CH}^3\text{CO}(\text{OH})$ частица воды, как следует для гидрата $\text{CH}^3\text{C}(\text{OH})^3$. Вероятно, что удвоенность частицы уксусной кислоты при температурах недалеких от кипения находится в связи с указанной способностью уксусной кислоты соединяться с частицей воды.

4) $\text{CH}^2(\text{OH})\text{C}(\text{OH})^3$ есть очевидно спиртокислота и в самом деле составу этому, после потери воды, отвечает гликолевая кислота $\text{CH}^2(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$. Не останавливаясь над разбором возможных здесь изомеров, упомянем, однако, что гидрат $\text{CH}(\text{OH})^2\text{CH}(\text{OH})^2$ равен по составу с $\text{CH}^2(\text{OH})\text{C}(\text{OH})^3$, но подобен гликолю и, будучи симметрическим веществом, он, теряя воду, дает альдегид щавелевой кислоты или глиоксаль Дебуса CHOCNO .

5) $\text{CH}(\text{OH})^2\text{C}(\text{OH})^3$ уже по смыслу всего предшествующего отвечает глиоксилевой, альдегидо-кислоте $\text{CHOC}(\text{OH})$, потому что группа $\text{CO}(\text{OH})$, или карбоксил, входит в органические кислоты, а группа CHO определяет альдегидную функцию.

6) $\text{C}(\text{OH})^3\text{C}(\text{OH})^3$ чрез потерю $2\text{H}^2\text{O}$ дает двуосновную щавелевую кислоту, $\text{CO}(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$, которая обыкновенно кристаллизуется с $2\text{H}^2\text{O}$, выполняя чрез то нормальный и крайний тип гидратации, свойственной этану.

Так, с помощью принципа замещений, простейшим способом выводятся не только классы углеводородных соединений (например спирты, альдегидоспирты, альдегиды, спиртокислоты и кислоты),

механике — все они сольются, а принцип замещений должен быть рассматриваем только, как подготовка к наступающей эпохе химии, для которой случаи, подобные изомерии фумаровой и малеиновой кислот, понимаемые динамически в смысле Ле-Беля и Вант-Гоффа, могут дать исходные точки отправления.

но и соединения, подобные кристаллогидратам, обыкновенно упускаемые из внимания. Но с такой же простотой выступают затем и те неопредельные соединения, которых представителями служат этилен CH^2CH^2 и ацетилен CHCN . Что касается до явлений изомерии, то для нее между углеродистыми соединениями, содержащими 2 атома углерода, есть уже много возможностей и, не входя в подробности, достаточно указать, что не тождественны, а изомерны между собой будут по существу:

CH^3CHX^2 и $\text{CH}^2\text{XCH}^2\text{X}$. хотя оба содержат $\text{C}^2\text{H}^4\text{X}^2$,
или CH^2CX^2 и CHXCHX , » » » $\text{C}^2\text{H}^2\text{X}^2$,

если под X подразумевать хлор или вообще элементы, замещающие один атом водорода или с ним соединяющиеся. К числу [34] случаев изомерии этого же рода относится и упомянутая выше изомерия алдегида с окисью этилена, потому что оба представляют состав $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$.

Считая сказанное уже достаточным для доказательства применимости принципа замещений к пониманию состава, изомерии и всего разнообразия углеродистых соединений, я ограничу дальнейшее развитие этих понятий тем, что приведу полный список всех возможных углеводородов, содержащих три атома углерода в частице. Их оказывается всего восемь *; известно из них поныне только пять. Между возможными для C^3H^6 должно существовать два изомера и оба они уже известны (пропилен и триметилен); — для C^3H^4 должно существовать три изомера — аллилен и аллен известны, а третий неизвестен, и для C^3H^2 надо ждать два изомера — они оба, однако, неизвестны. Состав всех их и конституция легко выводятся из этана, этилена и ацетилена чрез метилирование, метиленирование, ацетиленирование и карбонирование.

* Допуская переменную атомность, структуристы должны ждать несравненно большего числа изомеров, а им нельзя ныне не признавать возможности перемены атомности, хотя бы по примерам: HgCl и HgCl^2 , CO и CO^2 , PCl^3 и PCl^5 .

- | | |
|--|--|
| 1) $C^3H^8 = CH^3CH^2CH^3$ | из CH^3CH^3 чрез метилирование. Этот углеродистый водород называется пропаном. |
| 2) $C^3H^6 = CH^3CHCH^2$ | из CH^3CH^3 чрез метиленирование в одном CH^3 . Это есть пропилен. |
| 3) $\text{»} = \begin{matrix} CH^2CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}$ | из CH^3CH^3 чрез метиленирование в обоих CH^3 сразу. Это триметилен. |
| 4) $C^3H^4 = CH^3CSH$ | из CH^3CH^3 чрез ацетиленирование или из $CHSH$ чрез метилирование. Этот углеродистый водород называют аллиленом. |
| 5) $\text{»} = \begin{matrix} CHSH \\ CH^2 \end{matrix}$ | из CH^3CH^3 чрез ацетиленирование или из CH^2CH^2 чрез метиленирование, потому что $\begin{matrix} CH^2CH \\ CH \end{matrix}$ равно $\begin{matrix} CHSH \\ CH^2 \end{matrix}$. Этот углеводород поныне неизвестен. |
| 6) $\text{»} = CH^2CSH^2$ | из CH^2CH^2 чрез метиленирование. Этот углеводород назван алленом. |
| 7) $C^3H^2 = \begin{matrix} CHSH \\ C \end{matrix}$ | из CH^3CH^3 чрез симметричное (замкнутое) карбонирование или из CH^2CH^2 чрез ацетиленирование. Неизвестен. |
| [35] 8) $\text{»} = \begin{matrix} CS \\ CH^2 \end{matrix}$ | из CH^3CH^3 чрез карбонирование или из $CHSH$ чрез метиленирование. Такой углеводород также неизвестен. |

Если только вспомнить, что каждому углеводороду отвечает, по одним указанным выше типическим видам замещений, масса производных и что каждый из полученных углеводородов чрез дальнейшее метилирование, метиленирование, ацетиленирование и карбонирование образует еще новые углеводороды, со свитой своих производных и между ними — с массой разнообразных изомерных веществ, то станет понятным беспредельное множество возможных углеродистых соединений, хотя исходом для всех их служит один метан. До такой меры число это велико, что надо ждать и искать

уже не средств расширения возможности, а скорее каких-либо ее ограничений, подобных тем двум, которые давно уже служат мерилom возможностей для углеродистых сочетаний. Я хочу этим напомнить законы четных паев и предела. Жераров закон четных паев, данный в 40-х годах, в отношении углеводов гласит, что в частицах их всегда содержится четное число атомов водорода. Но по предшествующему способу вывода всех углеводов из метана CH_4 этот закон можно найти, как прямое следствие принципа замещений. Действительно, при метилировании вместо Н становится CH_3 , следовательно, прибавляется CH_2 . При метиленировании не прибывает и не убывает число атомов водорода, при каждом ацетиленировании оно убывает на 2, при карбонировании на 4 атома водорода, то есть всегда прибывает или убывает четное число атомов водорода. А так как в исходном углеводороде, метане CH_4 , находится четное число атомов водорода, то и во всех из него происходящих углеводородах будет четное число атомов водорода, что и составляет закон четных паев. Столь же просто из принципа замещений находится понятие о предельных углеводородах $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, эмпирически выведенное * мною в 1861 году из совокупности известных данных того времени, на основании понятия о пределе присоединений, выработанного Франкландом для других элементов. Из всех видов замещений высшее содержание водорода дает метилирование, [36] потому что при нем одном количество водорода возрастает, следовательно, если исходя из метана, мы представим в нем $n-1$ раз произведенное метилирование, получается состав всех углеводов, содержащих наибольшее количество водорода. Очевидно, что они будут содержать:



потому что метилирование ведет к прибавке в состав CH_2 .

Таким образом не только частности состава, изомерии и соотношений, но и общие законы сложнейших соединений выводятся

* Essai d'une théorie sur les limites des combinaisons organiques par D. Mendéléeff. 2/14 Août 1861. Bulletin de l'Académie I. d. sc. de S.-Petersbourg, т. V. ©

простейшим образом на основании принципа замещений, то есть на основании 3-го закона Ньютона, не прибегая ни к статическим построениям, ни к определению атомностей, ни к исключению свободных средств, ни к признанию единичных, или двойных и тройных связей, которые так необходимы структуралистам, чтобы понять состав и строение углеводородных соединений. А потому решение той задачи — понять причину изомерности углеродистых соединений и предугадать их существование, ради которой воздвигнуто, укреплено и поддерживается здание структурного учения, достигается при помощи приложения динамического начала Ньютона. Притом, и я считаю это обстоятельство особенно важным, — в частности, хорошо обследованных, например, хотя бы, в изомерии самих углеводородов и спиртов, вышеизложенный вывод ничем — даже до способов выражения — не будет отличаться от того, чего достигло структурное учение, за которым останется слава разработки в строго научном смысле всего того запаса сведений, который оставил Жерар в середине 50-х годов, и еще высшая слава рационального синтеза органических веществ. Ничего, кроме статической исходной точки зрения, не должно будет потерять структурное учение,⁹ когда оно склонится на сторону динамических начал Ньютона, а подчинившись им, я думаю, что мы достигнем в химии недостающего ныне единства воззрений, долженствующего дать много новых адептов в блестящую и увлекательную область постижения того невидимого и подвижного мира отношений атомов, в изучение которого в 25 последних лет вложено столько труда и изобретательности.

В механике Даламбер нашел, что, сочтя инерцию за силу, можно уравнения динамики привести к статическим, которые проще и удобопонятнее.

В химии структурное учение, в сущности, хотя и не подо-[37]. зревало того, сделало то же самое, а потому — как легко усвояемый способ выражения — структурное учение о строении может сохранить свою современную форму, если его статическим представлениям придан будет истинный, динамический, то есть ньютоновский смысл.

Кончая свою задачу — показать возможность примирить структурное учение с динамикой Ньютона, я считаю необходимым коснуться одного, естественно приходящего на ум вопроса, который мне случалось слышать не раз. Ведь если бром, атом которого в 80 раз тяжелее водородного атома, становится на место водорода, то часто кажется, что вся система подвижного равновесия должна от этого нарушиться. Не вдаваясь в подробный анализ предмета, считаю достаточным напомнить два общеизвестных соображения, одно из области химии, другое из области небесной механики, чтобы сохранить ту цельность представления о плане мироздания, которая внушается Ньютонovým учением. Опыт показывает, что с заменой легкого элемента тяжелым, например атома магния в окиси этого металла — ртутью, атом которой в $8\frac{1}{3}$ раза тяжелее, главные характерные химические свойства нередко, но не всегда, сохраняются; с заменой водорода в 108 раз более тяжелым серебром также сохраняется много свойств, но не всякие. Следовательно, такова природа химических замещений, что смена легкого тяжелым может не повлечь за собою перемены первоначального равновесия. Периодический закон, в дополнение к этому, показывает, до каких пор прибавь веса атома влияет, изменяя возможные равновесия, и когда, при каком увеличении веса атома, начинается повторение некоторых, но не всяких прежних свойств. ☉ Эта повторяемость или эти периоды подобны хотя бы тем годовым или дневным периодам, какие мы все так хорошо знаем из опыта жизни. Дни и года повторяются, но с их течением многое изменяется, как с переменою массы элемента при химических эволюциях — нечто повторяется, но при этом и многое все же подвергается изменению. Система сохраняется по консервативным законам природы, но движения в ней изменяются, вследствие смены частей.

С другой стороны, возьмем пример астрономический и ближе всего землю и луну, вообразив, что масса последней возрастает. Спрашивается, что произойдет тогда? Движение луны, само по себе взятое в пространстве, составляет волнообразную линию, подобную той, которую геометры называли эпициклоидою, описываемою [38]

точкою круга, катящегося по окружности другого круга. Но и самый путь земли — от воздействия луны — очевидно не может составлять геометрический эллипсис даже тогда, когда солнце представим неподвижным, а этот путь в безграничном пространстве должен представлять эпициклоидальную линию, хотя и весьма близкую к эллипсису, то есть с малыми перегибами. Только общий центр тяжести земли и луны движется по эллипсису вокруг солнца. Когда бы луна стала расти, тогда относительные изгибы земного пути стали бы возрастать, лунные также бы изменились, а когда бы масса луны доросла до земной, получились бы две скрещивающиеся эпициклоидальные кривые с разностью фаз. Но то же отношение существует и между землею и солнцем, ибо и оно движется в пространстве. Надо думать, что в движении атомов происходят, при замене легких атомов тяжелыми, подобные изменения, если система или частица при этом сохраняется.

В системах небесных сфер, в неисчислимые астрономические времена, вероятно, совершались и совершаются продолжают изменения, подобные тем, какие пред нами быстро протекают при химических реакциях частиц, и успехи частичной механики — будем думать — позволят со временем объяснить те изменения в мире звездном, которые не раз уже наблюдали астрономы, ныне столь тщательно их изучающие. Грядущий Ньютон найдет законы подобных изменений. В химии они хотя и своеобразны, но, конечно, представляют только вариации на общую тему гармонии, царствующей в природе. постижение законов этой гармонии в химических эволюциях мне кажется возможным лишь под тем знаменем ньютоновой динамики, которое давно развевается над областями механики, астрономии и физики. Призывая химиков под это мирное и всемирное знамя, я думаю, что посильно служу научному единению, которым объясняю высокую честь, оказанную мне distinguished представителями Королевского Института, давшими возможность — русскому — выразить пред соотечественниками Ньютона попытку приложения к химии одного из его бессмертных начал.

(Два Лондонских чтения, изд. 2, СПб., 1895, тип. В. Демакова, стр. 16—38)

2h

ВЕЩЕСТВО

[151] Вещество (Matière, Substance, Materie, Stoff, Matter) — противопоставляется по смыслу: духу, силе, форме, явлению и пустоте. Такое отрицательное определение, происходящее из древности, не может служить основанием для каких-либо научных сведений о веществе. Наука же стремится достичь понятий, которые, хотя и заключают известные допущения, но могут подвергаться опытной проверке, направляя пытливость в сторону неизвестного, скрытого и недоступного, во что и нельзя иначе проник[152]нуть, как при помощи попыток гипотетического свойства. Две* гипотезы

* Третья гипотеза (Анаксагора и др.) — однородно сплошного и легко от разных причин разрываемого (для объяснения проницаемости или скважности) и сжимаемого (для объяснения изменения объемов от тепла, давления и др. причин) вещества — живет рядом с двумя названными, но на ней я не останавливаюсь по той причине, что она ни разу не выступала смело для объяснения химических явлений, хотя при рассмотрении механических и физических явлений может прилагаться. Лично, я полагаю, что кроме успехов химических знаний о неизменности элементов, главную причину неудовлетворительности представления о сплошном строении вещества доставляют астрономические сведения, потому что вселенная, очевидно, несплошна: земля, луна, солнце, аэролиты и т. п. суть нарушители сплошности. Если на них смотреть лишь как на место сгущенной массы, то сущность такого представления не будет отличаться от современных форм атомизма, потому что он признает световой эфир всюду распространенным веществом. Дело в том, что однородной сплошности в веществе до самых последних граней его делимости нельзя признать, не впадая в представления, лишенные каких-либо признаков состоятельности при современном запасе сведений. Если же представить части однородной массы, наполняющей все пространство, в виде вихревых колец (Гельмгольц, Томсон и др.), к делимости не способных, то неизбежно приходим к атомизму, усложненному представлением о причине образования атомов. Таким образом, по моему мнению, ныне нельзя признавать самостоятельного существования гипотезы об однородной сплошности веществ и должно считаться только с динамизмом и атомизмом, да их различными комбинациями. Современное же учение о веществе всего проще становится понятным, если взглянуть на него, как на попытку примирить и согласовать динамизм с атомизмом. Вихревая гипотеза принадлежит, очевидно, к числу таких же попыток.

с древних времен существуют в отношении к определению природы вещества: динамическая и атомическая (см. Атомы). Первая определяет вещество как встречу сил или как результат их взаимодействия, т. е. придает веществам значение временного сочетания сил, так что категория (в философском смысле) вещества исчезает.⁹ Вторая же признает само вещество в числе самостоятельных категорий (как, например, дух, время и энергию или силу), т. е. говорит, что вещество состоит из самобытных атомов и не может производиться игрой или сочетанием сил *. Ни одно из этих представлений о веществе даже не пытались как-либо проверить в последствиях, подлежащих опыту, и противу каждого из них приводились разнообразные софистические соображения. Так, например, противу атомистического представления чаще всего (отчасти и поныне) выставлялось, что оно только сводит ощутимые свойства вещества, например непроницаемость, весомость, инерцию и т. п. на такие же свойства неизмеримо малых атомов или неделимых частей того же вещества, иначе говоря — непонятные по существу свойства вещества только переносятся на атомы, как на воображаемые последние грани делимости или вместо видимого вещества представляется невидимое.

Пока мысль упиралась в подобные логические сопоставления, понятие о веществе не двигалось вперед, и люди, снабженные всем запасом мудрости своего времени, не занимались особым изучением вещества и не умели в отношении к нему делать никаких предсказаний. Коперника, Галилея и Ньютона (см. эти слова) должно считать первыми основателями господствующего ныне представления о ве-

* В динамизме движется, так сказать — «ничто». В атомизме древних (Демокрита, Лукреция и др.) это ничто есть само по себе твердое тело. Но если вообразить его жидкостью (как в гипотезе вихрей) или газом, даже эфиром — сущность дела останется тою же. Она сводится, как мне кажется, во всяком случае, к инерции и тяготению. Они не объясняются ни одною из гипотез о веществе, а должны быть приняты как основные свойства вещества. Ни метафизики, ни естествоиспытатели до этих начал не доходят, но последние и не впадают в самообман, т. е. занимаясь веществом, признают его, как объект познания, изучают его отношение к силам, форме и т. п., но не впадают в предрассудочные решения о природе самого вещества.

веществе уже потому, что они, приписали веществу всеобщую, во всем видимом мире, распространенность и те же самые основные свойства, какие принадлежат окружающему нас веществу. Тяготение, а потому и вес (см. эти слова) со времен Ньютона, стали признаваться столь общим свойством реальных веществ, что их обозначили названием *весомого вещества*. А так как инерцию должно считать также коренным свойством весомого вещества, то его иногда называют *инертным*, что заключает в себе уже некоторую гипотезу об отношении вещества к силам. Но еще долго самое понятие о веществе было настолько неопределенным, что сверх весомо-инертных веществ признавали еще и существование многих различных невесомых веществ, например, признавали флогистон (см.) для объяснения множества обыкновеннейших химических превращений, одну или две электрические жидкости и т. п. Такое допущение облегчало представление о ходе многих явлений в природе, потому что сводило их объяснение на простое переливание воображаемых жидкостей с надлежащими специальными свойствами из одних тел в другие. Эти представления, по своему существу, опирались на стремление до возможной крайности упростить понимание явлений и свести их на вещество или материю, а потому должны быть относимы к эпохе господства материализма в понимании всей природы. Но уже в XVII ст. явилось много естествоиспытателей, которые стремились ограничить понятие о веществе и придать ему некоторую определенность. Так Майов в Англии и Мариотт во Франции принимали уже, что вещество, как таковое и как нечто весомое, не исчезает и не происходит ни в природе, ни в каких бы то ни было искусственных условиях, хотя это противоречило ходячим представлениям времени и кажущейся видимости. Эта последняя показывает, например, что ничтожное, малое семя на каменистой почве дает иногда громадные деревья и что масса дерева при сгорании исчезает, оставляя ничтожное количество золы. В этих и множестве подобных примеров на первый раз кажется очевидной возможность образования и исчезания весомого вещества. Но в XVII столетии уже твердо была известна весомость воздуха и др. газов, а потому Майов и Мариотт уже могли предста-

вить кажущееся образование весомого вещества зависящим от происхождения твердого тела дерева из газов воздуха, что ныне несомненно доказано прямыми опытами, а кажущееся исчезание переходом вещества дерева в воздух. К тому же представлению о неизменной сохраняемости вещества вели исходные положения древних атомистов, [153] которых учение начало в XVII столетии распространяться в виде противовеса господствовавшим много столетий представлениям философской школы Аристотеля. Достаточно привести исходные положения Демокрита, считаемого лучшим выразителем атомистов древнего мира, чтобы убедиться в том, что учение атомистов всегда смотрело на вещество, как на нечто сохраняющееся в своем первобытном количестве. Вот исходные пункты учения Демокрита: 1) Из ничего ничто произойти не может; ничто существующее не может быть уничтожено, и всякое изменение состоит лишь в соединении и разделении. 2) Ничто не случайно, на все есть причина и необходимость. 3) Кроме атомов и пустоты, все остальное есть только суждение, а не существование. 4) Атомы, бесконечные по числу и по форме, своим движением, столкновением и возникающим от того круговращением образуют видимый мир. 5) Различие предметов зависит только от различия числа, формы и порядка атомов, из которых они образованы, но не от качественного различия атомов, действующих друг на друга только давлением и ударами. 6) Дух, как и огонь, состоит из мелких, круглых, гладких, наиболее легко подвижных и легко всюду проникающих атомов, движение которых составляет явление жизни.

Развитие этого классического учения, с которым много боролся Аристотель, составляет основу материализма, выросшего на почве, усеянной остатками идеалистической школы последователей Платона, Аристотеля и схоластиков, и связано исторически столь многими узлами с современным представлением естествоиспытателей о природе вещества, что в обыденном обиходе понятий современная естественная философия смешивается с материализмом, ведущим начало от Демокрита и Эпикура. А между тем в основе дела различие здесь гораздо глубже, чем между учениями Сократа и Эпикура в от-

ношении к веществу. Оба они, как Демокрит и Аристотель, поспешая достигнуть единства и метафизической цельности, стремились уменьшить число исходных категорий, а именно или силу выводили из вещества, или вещество из силы; тогда как естественная философия нашего времени признает обе эти категории, поскольку они различаются в существующем представлении, как самостоятельные и независимые. Она не спешит проникнуть «начало всех начал», а старается, следуя по стопам Коперника, Галилея и Ньютона, из возможно точных измерений, из опыта и из наблюдений, восходить при помощи допустимых гипотез, опытами вновь по возможности проверяемыми, до понимания природы вещества и явлений с ним совершающихся, вовсе не вдаваясь в построение ко всему приложимого метафизического учения и даже считая попытки этого рода выходящими из круга ныне познаваемого. Если принятая естествознанием та или иная гипотеза оказывается неудовлетворительною, хотя бы для одного твердо установленного опытного или наблюдаемого сведения, то она самими естествоиспытателями отвергается, заменяясь новою, если это возможно, и основы науки сводятся вовсе не на эти гипотезы, а на утверждение несомненных, всегда и всюду действующих основных законов природы, вещества и явлений. Следовательно, самые приемы научного понимания вещества, ныне и в древности иные. Прежде неразрешимые веками основные научные разноречия, подобные разноречию атомистов и динамистов, клали в основу науки и из них выводили (дедукцией) сведения, относящиеся к веществу; ныне же в основу познаний о веществе кладут такие сведения о них, которые оказались, после разнообразнейших испытаний, несомненными. В классической методе различие исходных положений науки о веществе навек разделяло мнения последователей. Ныне же различие исходных гипотез о веществе существует только до тех пор, пока предмет познания недостаточно изучен с опытной стороны и пока не найдено последователями разноречивых гипотез таких логических следствий принятых гипотез, которые могут быть проверены опытом и измерениями. А когда опыты этого рода находятся и производятся, то они решают судьбу одной из гипотез:

«окончательно, так что на апелляции у опыта разноречия кончаются. Особо поучителен в этом отношении пример долго существовавшего разноречия гипотез о природе световых явлений,* потому что опыт оправдал то следствие о различии скорости света в воде и воздухе, которое вытекает из гипотезы, объясняющей световые явления, как особый вид колебательного движения, и отверг следствие, вытекавшее из учения об истечении световой жидкости из светящегося тела. В признаваемых выводах о природе вещества, как и в методе изучения, современное понятие естественной философии столь же глубоко отличается от представлений Демокрита, хотя оба носят одно и то же название «атомизма» и оба признают атомы. Атомы Демокрита были мысленною и абсолютною гранью *механической* делимости вещества, атомы же современных естествоиспытателей суть индивидуумы вещества, неделимые при химических изменениях, как частицы (молекулы)** неделимы при физических изменениях, совершающихся с веществом. Индивидуум, например, известный человек, или данная звезда, как таковые — неделимы, хотя механически, физически и химически делимы. Так, частицы вещества, например соли, неделимые при всех совершающихся с ними физических или механических превращениях, оказываются делимыми при химических превращениях. Таким образом современное атомистическое учение естествоиспытателей о природе вещества хотя находится в исторической связи с Демокритовым учением об атомах, но может быть рассматриваемо поныне, как пробный прием познания вещества, настолько же пригодный для науки о нем, насколько пригодно представление о том, что сплошная кривая линия (например, круг, парабола и т. п.) состоит из ряда ломаных линий, как это постоянно, для удобства и легкости изучения, применяется в математике.

[154] Так как современное представление естествоиспытателей о веществе содержит в себе нечто совершенно иное, чем то, что имели в виду древние метафизики, то полезно, в виде примера, привести

* См. Свет.

** См. Частицы.

существенные черты учения Босковича, которого ныне повсюду считают в некотором смысле основателем современных представлений о веществе *. Оно изложено им в 1758—1764 гг. в «*Philosophiae naturalis theoria reducta ad unicam legem virium in natura existentium*». Боскович считает вещество состоящим из атомов, а атомы математическими точками или центрами сил (так звезды и планеты можно считать точками пространства), действующих между телами и их частями. Эти силы изменяются с расстоянием так, что за некоторым, очень малым, расстоянием все атомы, а следовательно и всякие их совокупности, притягиваются по закону Ньютона, но на меньших расстояниях волнообразно сменяются сфeры постепенно ослабляющегося притяжения и нарастающего (по мере приближения) отталкивания. Наконец, на наименьшем расстоянии остается только отталкивательное действие, потому атомы сливаться не могут. В силу сказанного атомы держатся на некотором расстоянии друг от друга; это ведет к тому, что они занимают пространство. Сфeру отталкивания, окружающую атомы, Боскович уподобляет сфeре действия выстрелов отряда солдат. Атомы, по его учению, не уничтожаемы и несливаемы, имеют массу, вечны и подвижны под влиянием сил им присущих. Максвель справедливо называет эту гипотезу «крайнею» между существующими для вещества; но в современных воззрениях на вещество повторяется много сторон учения Босковича, с тем основным различием, что вместо математической точки, снабженной свойствами массы, атомам приписывается телесность, как телесны звезды и планеты, которые можно при рассмотрении некоторых сторон их взаимодействия рассматривать как математические точки. Такое допущение телесности (не говоря — твердого или иного состояния) атомов есть не что иное, как признание за ними инерт-

* Подробности должно искать в издании юго-славянской академии («*Rad Jugoslavenske Akademije znanosti i umjetnosti*», kniga LXXXVII, LXXXVIII, XC, в Загребе, 1887—1888), один том которого целиком посвящен изложению жизни и учений Босковича, имя которого, вместе с Коперником, составляет справедливую гордость западных славян, потому что оба эти ученые патеры стоят впереди своего времени и дали многое науке.

ности и протяженности, как коренных свойств вещества, доныне необъясняемых даже гипотетически.

Прежде чем излагать представление естествоиспытателей о природе вещества в том виде, в котором, по моему мнению, оно ныне наиболее распространено, считаю полезным указать главнейшие данные из истории наук о веществе, служившие для сложения современного воззрения на вещество.

Важнейшие после открытий Ньютона моменты в науке о веществе составляют два основных закона, относящиеся к вещественному миру: закон сохранения вещества или вечности вещества, и закон сохранения энергии, или вечности сил. Исторически и по сущности дела, для сведения о веществе наибольшее значение имело открытие первого из этих законов, завершенное Лавуазье (см.) в последней половине прошлого столетия. Закон этот, проверяемый всем опытом совокупности естествознания, можно формулировать следующим образом: количество весомого вещества при всяких изменениях, происходящих в природе и доступных исследованию, остается тем же, т. е. вещество не образуется и не исчезает, а сохраняется в данном количестве, или, короче: веществоечно, а наиболее конкретно: при всяких физиологических, физических, химических и механических изменениях, происходящих с ним, и когда возможно было взвешивать действующие и происходящие вещества, ни один раз не замечалось, чтобы сумма веса происходящих веществ отличалась от суммы веса действовавших веществ на величину большую, чем погрешность взвешиваний. Вещество плавится, испаряется, накаливается, вновь сгущается, движется, химически изменяется, вступает в организм и т. д. и всегда вес его остается тот же. Это легко выражается равенством, в первой части которого будет сумма веса веществ действующих, а во второй сумма веса веществ происходящих. Очевидно, что пользуясь этим законом, можно знать, не взвешивая, вес одного из числа входящих (действующих или происходящих) веществ, если известен вес всех остальных. Точным выражением, возможностью предугадывать действительность и полною свободою для сомневающимся производить проверку, — должны обладать все формулы

законов природы; сомнение и проверка их служат только к их укреплению. Совокупность таких законов, касающихся вещества, и составляет основу науки о нем, а из этой совокупности и могут рождаться гипотетические представления о природе вещества, которые должны, по меньшей мере, удовлетворять известным законам и давать их как следствие из основных положений гипотезы. Атомическая гипотеза даже в своем первоначальном виде, как у Демокрита, совершенно соответствует закону вечности вещества. Но не гипотеза вызвала закон вечности вещества, хотя появилась за много столетий ранее. Наоборот: лишь после утверждения закона вечности вещества, т. е. после Лавуазье, атомическое учение стало укрепляться в сознании и прилагаться в научных исследованиях о веществе.

Кроме этого закона, химия дала массу иных прямых и несомненных новых понятий, законов и обобщений, явно влиявших на все учение о веществе. Особенно здесь важны понятия о простых телах и элементах, об их соединении в кратных пропорциях, о неспособности их переходить друг в друга, о соединении их в частицы или молекулы, обладающие совершенно новой совокупностью свойств, о способности частиц сложных тел взаимодействовать или реагировать друг на друга, вступать в обменное разложение или замещение, соединяться и разлагаться, подвергаться так называемому изомерному превращению (изомерии), образовать равновесные системы различной степени устойчивости и т. д. Эти сведения, составляющие преимущественно плод исследований химии в XIX стол., быстро развившейся после утверждения закона вечности вещества, поныне все подводятся под представление о химических атомах простых тел, как это развивается подробнее в статьях: Химия, Простые тела, Элементы, Частицы, Диссоциация, Равновесие, Изомерия, Вода, Металлы, Растворы и др. Здесь упоминается об этом потому, что современное атомистическое представление о веществе опирается главным образом на химические сведения, в которых имеют дело с глубокими внутренними переменами, происходящими в веществе.

Физические и механические сведения о веществе не только дали множество общих понятий и законов, касающихся сил, действующих в веществах и при их посредстве, но и расширили понятие о самой природе вещества, потому что заставили признать во всяком веществе существование невидимых движений, центр которых оказалось необходимым искать в атомах и частицах, признаваемых как атомистами, подобными Демокриту, так и химиками. Здесь особенно важными моментами должно считать учение об инерции, закон сохранения сил и кинетическую теорию газов. Но и во всех других частях физики и механики последовательной выработкою сведений значительно расширялось общее познание о веществе, так, например, упругость тел, переход их из одного состояния в другое, волосность, звук, свет, теплота и электричество разрабатывались совместно и очень часто при допущении атомного и частичного строения вещества. При исследовании же физических свойств определенных химических соединений, например их теплоемкости, светопреломляющей способности, удельных объемов, спектроскопических явлений, веса паров и т. п., стало очевидным, что вещество, несколько не изменяющееся химически, представляет несомненные доказательства присутствия действующих в нем тех же самых элементов и их сочетаний (т. е. частиц), понятие о которых составилось чрез изучение превращений одного вещества в другое. Так, например, зная химический состав вещества и его происхождение из известных простых тел, можно предугадать свето-преломляющую способность ему свойственную, хотя во внешних свойствах вещества и нельзя уловить даже никаких следов содержания составляющих его простых тел, как в поваренной соли не видны ни металлический натрий, ни газообразный и ядовитый хлор, своим соединением дающие соль. Пока этого не было найдено, можно было еще полагать, что при акте химического изменения вещества проявляются совершенно особые силы, вовсе не действующие в неизменяющемся веществе. Ныне же необходимо признать, что в механическом, физическом или химическом покое и движении вещество всегда подчиняется одним и тем же, вечно действующим основным силам, а само вечно сохра-

няется в том неизменном виде, который мысленно необходимо приписать атомам, по смыслу как Демокритова учения, так и химических сведений об неизменных и химически неделимых атомах индивидуальных простых тел. Так, например, при прохождении света через прозрачные вещества данного химического состава оказывается, что преломляющая способность сложного тела определяется по преломляющей способности простых тел и по их содержанию в сложном веществе; плотность паров всяких веществ прямо узнается по частичному их весу, а он зависит от состава и т. п.

Если же в относительном покое и во всех различных состояниях механического, физического и химического изменения, перемещения или движения оказалось возможным уловить сохранение одной и той же сущности вещества простых тел или химических элементов, то их полезно и можно признать действительными элементами, образующими самое вещество. Весьма важные указания справедливости и общности этого заключения доставили спектральные исследования небесных светил, а именно солнца, звезд и туманностей (см.), потому что они несомненно доказали, что вещества, образующие эти отдаленнейшие от нас тела вселенной, содержат те же самые химические элементы, какие мы встречаем всюду на земле. Вообще, астрономические исследования, начиная со времен Ньютона, весьма глубоко влияли на понятия естествоиспытателей о веществе, а в течение текущего столетия даже доставили, сверх того, как увидим далее, типический образ или схему, в которой наиболее просто представить самое вещество, если уподобить звезды, планеты, туманности и системы небесных тел атомам и частицам, образующим своею совокупностью тела природы. Земля с другими планетами, солнцем, аэролитами и др. членами нашей системы, несомненно образуют одну общую стойкую солнечную систему, которая входит, как ничтожно малая доля, в другую большую звездную систему, края которой видимы нам в виде млечного пути (см.). Если бы представить наблюдателя удаленным от всей этой системы на расстояние, во много раз превосходящее расстояние земли от звезд млечного пути, то вся эта система представилась бы светящимся туманным

пятном небесного свода, и в нем лишь с трудом можно было бы отличить наиболее яркие из наших звезд или солнц. Но такие пятна или туманности, в различной степени и форме сгущения, видны во множестве на видимом нами небесном своде, а потому необходимо допустить безграничное количество миров, взаимно уравновешенных, вещественных и в своей основе сходных с тем миром, среди которого мы действуем. При этом две стороны дела заслуживают особого внимания: устойчивость подвижного равновесия и единство плана мироздания. Развитие начал (аксиом или законов) механики, открытых или установленных Ньютоном, привело естествоиспытателей к реальному суждению (или доказательству) об устойчивости, или прочности, если можно так выразиться, солнечной системы и часть следствий из этого развития оправдана точными наблюдениями (например, периодичность изменения в наклонении оси вращения земли [156] к эклиптике или к плоскости движения земли около солнца), т. е. оправдывается вековыми наблюдениями. Эта же прочность, или устойчивость движущихся систем отчасти проявляется в общественных кольцах дыма (вихревые кольца, vortex, см.), гироскопах (см.) и волчках и приводит к понятию о консервативном движении или подвижном равновесии. Такие понятия показывают, что неизменною сохраняемостью может отличаться не только мертвое, недвижимое и бездеятельное, но и то, что находится в состоянии присущего ему движения. Поэтому неизменность Демокритовских, или еще ближе — химических, атомов не принуждает вовсе к тому, чтобы признать их недвижимыми и недеятельными в их внутренней сущности, а потому есть возможность до некоторой степени примирить, как хотел Лейбниц, с гипотезою монад, динамистов и атомистов в коренном их разноречии, представив атомы в виде подвижно-равновесных систем. Такими и представляются химические атомы в тех строго механических попытках, которые Томсон (William Thomson) и Гельмгольц, представили в последние десятилетия, не впадая, однако, в одностороннюю нетерпимость, свойственную метафизическим построениям древних и части современных философов. Во всяком же случае при каждом представлении как о самих атомах,

так и о их системах или частицах, из сложения которых должно представить образование реальных тел, необходимо признать подвижное равновесие атомов подобное тому прочному, подвижному равновесию, в котором пребывают планеты, спутники и солнце в солнечной системе. Допустив неподвижное равновесие атомов в частицах, нельзя понять, в смысле атомизма, ни накопления потенциальной энергии внутри вещества, ни причины химического воздействия разнородных частиц друг на друга, ни особых свойств поверхностей, ограничивающих тела, ни многого другого, известного о веществе из механики, физики и химии. Принимая же подвижное равновесие частиц или систем элементов, мы получаем достойное примечания единство плана мироздания, потому что в каждой частице по механической сущности дела должно признать подобие с системой солнца и в малейшем повторение того же, что существует в громаднейшем. Философскому же мировоззрению наиболее отвечает стремление отыскать сокрытую от глаз единую сущность.

Сводя, по возможности, в одно целое совокупность господствующих в современном естествознании понятий об атомическом строении вещества, необходимо прежде всего указать на то, что ныне признается состав вещества не из Демокритовых, механически неделимых (а потому и неимеющих измерения) атомов, а из частиц или молекул, которые сами состоят из атомов, неделимых химически, т. е. целиком, без всякого рода изменений, переходящих при всевозможных, даже химических, изменениях из одних частиц в другие. Тела ли это определенной твердой формы, например шаровой или какой иной, вихревые ли это кольца, делимы ли они геометрически, динамические ли это системы или нет — в это не могут еще поныне проникать существующие индуктивные способы исследования и все попытки * сюда направленные, доныне не дали никаких положительных выводов. Таким образом признаваемые ныне атомы химических элементов составляют последние грани анализа, до которого

* Часть этих попыток, стремившихся доказать сложность химических элементов при помощи оправдания гипотезы Прюта о кратности атомных весов, будет упомянута в статьях Вес атомов и Элементы. ©

простирается мысль естествоиспытателей. Так как эти грани признаются химически неделимыми, то по словопроизводству (см. Атомы) они и называются атомами; но, как выше упомянуто, наиболее соответствовало бы духу современных представлений называть их химическими индивидуумами. Хотя и это слово, как атом, значит «неделимый», но во всеобщем сознании оба слова относятся к различным понятиям (см. Индивидуум). ☉

По природе своей такие химические атомы каждого элемента неизменны, и, сколько есть химических элементов (см. Простые тела и элементы), а именно около 70-ти, столько и признается сортов или родов атомов. Опять и здесь различие современности от Демокрита — очень глубоко. Всякие атомы данного элемента друг с другом совершенно одинаковы, хотя бы состояли в частицах весьма различных. Атомы, например, кислорода, в воздухе, в озоне, в воде, в бертолетовой соли, в камнях и всяких иных веществах совершенно тождественны, хотя и относятся химически весьма неодинаково, например, в одних случаях легко и прямо поглощаются фосфором, а в других вовсе не реагируют с ним. Разность должно приписать только тому состоянию, положению, движению и вообще отношению атомов в частицах, от которых зависят свойства частиц.

Атомы весомы. Различие элементов друг от друга не ограничивается отрицательным (всегда недостаточным) признаком или невозможностью взаимного перехода атомов данного элемента в атомы другого элемента, но сосредоточивается при настоящем состоянии наших сведений на несомненном различии (относительного) веса атомов различных элементов. Этот положительный или реальный, прямо численный, выводимый из опыта, признак различия элементов (см. Вес атомов ☉) доставляет поныне, если не единственный, то важнейший и наиболее плодотворный источник или способ изучения различия элементарных атомов и уже привел к возможности предсказывать существование еще неизвестных элементов, как будет объяснено в статье Периодический закон. ☉ Атомы различных элементов отличаются, сверх того, друг от друга совокупностью самостоятельных признаков, например, способностью образовывать частицы

различного состава и свойств — при прочих равных условиях. Так, атомы кислорода O образуют с водородом частицу воды H^2O , а атомы хлора Cl с тем же водородом дают частицу солянокислого газа, или хлористого водорода HCl , а химические и физические свойства тел, такими частицами образуемых, глубоко отличаются друг от друга. И в этом отношении, различие элементов и их атомов подлежит реальному изучению и оказывается находящимся в простой зависимости от веса атомов, так что по весу атома есть возможность судить о способности элемента к образованию соединений этого или иного состава и свойств, и наоборот. Таким образом, хотя поныне самые атомы химических элементов остаются неизвестными в своей сущности и представляют только гипотезу, или известную форму отвлечения от наблюдаемых химических превращений и явлений, тем не менее реальное познание о них постепенно накапливается, узнаются естественные законы, управляющие этими гипотетическими существами, рождается возможность предугадывания свойств неизвестных элементарных атомов, а по ним и свойств образуемых ими частиц и веществ. Ни одно из достоверно установленных явлений не указывает на недостаточность гипотезы о самостоятельном существовании весомых атомов, самостоятельных химических элементов. Всякая иная гипотеза, отрицающая существование самостоятельных химических атомов элементов, может тогда только получить некоторое право гражданства в естествознании, когда она даст познаниям о веществе и о химических явлениях, с ним происходящих, более, чем может дать атомная гипотеза. Ни динамическая гипотеза, ни какая-либо другая из известных доныне даже не пытались заменить современную атомную гипотезу химии, а потому ныне атомическая гипотеза в том видоизменении, какое ей дано в химии, общепринята естествознанием, то есть философией природных явлений, совершающихся в веществе.

Как же представить себе переход от воображаемых атомов химических элементов к реальным веществам? Ответ на это, с одной стороны, должен заключать всю космогонию естествознания в его совокупности, а она не может не содержать в себе множества про-

белов, так как современная форма атомного учения о веществе, сложившаяся лишь в последние десятки лет усилиями громадной массы исследователей, ведет начало из древности, и еще множество капитальнейших вопросов этой космогонии остаются вовсе без ответов, потому что древние атомисты вовсе не задавались вышеуказанным вопросом. С другой стороны, и впредь, когда многие вопросы атомической космогонии получают хотя некоторое решение, в таком сложном деле, как переход от воображаемых атомов к реально наблюдаемому веществу, навсегда останется много субъективного или личного, потому что воображаемые элементы просты и немногочисленны, а наблюдаемые вещества и предметы бесконечны в разнообразии своих свойств. Тем не менее я вслед за сим пытаюсь выразить тот способ представления о сложении вещества из атомов, который в большей или меньшей мере разделяется преобладающим большинством современных естествоиспытателей, так как не имею оснований считать его принадлежащим ни мне лично, ни какому-либо иному естествоиспытателю, а встречаю отдельные его части рассеянными во многих писаниях естествоиспытателей, принимающих вслед за Босковичем атомическое учение.

Вещество состоит из атомов, как вселенная из небесных тел, их систем и отдельных. Нередко предполагают, что атомы занимают в веществе столь же малую долю пространства, как планеты и звезды во вселенной. Как отдельные миры во вселенной находятся в консервативно прочном подвижном равновесии, так и атомы в частицах и частицы в телах. Необходимо допустить, что известное положение солнечной системы в среде других систем вселенной, как и положение отдельных планет в солнечной системе, определяется не только инерцией, но и промежуточной средою, проводящею свет и обладающею особым состоянием упругости, напоминающим твердые тела. Точно так же для сложения из атомов и образуемых ими частиц в реальное вещество необходимо допустить участие не только инерции, но и той светопроницаемой мировой среды, которая потому только невесома, что все проникает; так воздух невесом в воздухе и оказывается реально весомым только тогда, когда находится

возможность его удалить, мировую же среду удалить нельзя, то есть пустоту абсолютную, лишенную мировой среды, получить невозможно. Переход от вещества к этой мировой среде, или к так называемому световому эфиру, доныне остается проблемой, к разрешению которой ведут пути отчасти уже намеченные, но еще далеко невыполненные исследованиями. Разреженные газы в их проявлениях и постепенном, до бесконечности, переходе в безвоздушное пространство, называемое пустотою (но содержащее упругую и светопроводящую среду небесного пространства), световые явления в такой среде и электрические состояния, несомненно зависящие, по Максвелловой теории, от той же всепроницающей среды — составляют первые этапы на пути знакомства с веществом небесного пространства, преобладающим, по объему, во вселенной. Но поныне этот световой эфир не должен считаться между веществами, известными естествоиспытателями, а потому в космогоническом сложении вещества из признаваемых химиками атомов нет возможности включать ныне этот световой эфир, хотя должно признавать его присутствие всюду в каждом веществе, около и в среде атомов и частиц и, быть может, в нем же искать разрешение еще едва затронутого вопроса о причине всеобщего тяготения *. Доныне все (уже [158] многочисленные) гипотезы об отношении между весомым веществом и световым эфиром должно признавать произвольными и личными, потому что данных для твердого суждения поныне почти не имеется и они не могут подлежать ни систематизации, ни эмпирическим (опытным) законам, подобным тем, которые привели к признанию атомической гипотезы. Поэтому в понятии о сложении вещества из атомов должно поныне упускать из виду световой эфир. Несмотря на этот пропуск, понятие о веществе может существовать подобно тому, как, при объяснении строения мира из отдельных планет и вообще небесных

* Пятый (сверх: огня, воздуха, воды и земли, т. е. сочетаний из теплого или холодного с сухим или влажным) элемент или квинт-эссенцию (*quinta essentia*) древних (Пифагор, Аристотель) должно рассматривать как первообраз современного светового эфира, если на атомы Демокрита смотреть, как на первообраз ныне признаваемых атомов (см. Элементы). ©

тел, существует возможность достигать относительной ясности, упуская из внимания среду, в которую погружены небесные тела.

Сравнение сложения вещества из атомов с тем, несомненно доказанным и наглядным, подвижным равновесием, в котором находятся тела небесного пространства, кроме всех прочих сторон и кроме удовлетворения требованию единства, представляет два реальные основания. 1) Небесные тела весомы, так как они обладают тяготением; но и атомы весомы, если главное или основное из познаваемых для них свойств есть их вес (атомный вес) и если вес частиц есть не что иное, как сумма веса атомов, в них содержащихся, и если вес вещества — не что иное, как сумма веса частиц его образующих. 2) Во взаимном отношении небесных тел, начиная с движений луны около земли или земли около солнца, до движения, изучаемого в среде звезд и особенно очевидного в так называемых двойных звездах (см. это слово) — необходимо признать отсутствие инерционного покоя и господство инерционного движения, определяющего условия самого существования небесных тел (ибо с прекращением сего движения, если бы то было возможно, наступил бы хаос всеобщего падения и всемирной диссоциации) и их подвижного равновесия, но точно так же и в кажущемся покое вещества неизбежно признать внутренние невидимые движения атомов и частиц (а также и эфира, среди них имеющегося). Для выражения этого последнего, считаю возможным ограничиться словами, сказанными мною с кафедры Деви и Фарадея в лондонском Королевском Институте (Royal Institution) 19 (31) мая 1889 г. ☉

«Мертвая природа древних ожила перед глазами современников. Убеждение во всеобщем распространении движения началось с видимого неба, кончилось невидимым миром частиц. Когда земля сдвинулась со своих устоев и покатила в пространстве, тогда пытались закрепить солнце и звезды. Но астрономия показала, что солнце неуклонно движется по звездным областям со скоростью около 50 километров в секунду. В самих звездах, названных неподвижными, усматриваются всякие перемены и разные виды движений. Свет, теплота, электричество — как звук — оказались видами дви-

жений, анализ которых составляет силу современного знания, столь блистательно возвещаемого с кафедр, унаследованных от Фарадея. Перед глазами исследователей, и особенно перед Максвеллом, как в Божественной Комедии пред Дантом, в невидимой массе газов стали столь очевидными быстрые движения, столкновения и удары газовых частиц, что оказалось почти возможным сосчитать эти удары и уловить многие особенности столкновений. Этот вид невидимых движений можно тотчас сделать очевидным, демонстрируя разность быстроты проникновения чрез пористые стенки легких, быстро несущихся частиц водорода и более тяжелых, медленных частиц воздуха. Внутри жидкостей и твердых тел пришлось признать затем хоть ограниченные, но упорные движения частиц; иначе и нельзя понять, например, хотя бы знаменитых опытов Грема над диффузией в жидкой и студенистой среде. Не будь уверенности нашего времени в движении, существующем в твердых телах, разве мог бы Спринг смешивать тщательно высушенные, не гигроскопические порошки калийной селитры и уксуснонатровой соли, чтобы убедиться в химическом воздействии этих тел, давших для убеждения недоверчивых, чрез обмен металлов, смесь двух гигроскопических твердых же солей: чилийской селитры и уксуснокалиевой соли. В этом кажущемся хаосе всеобщего — от звезд до атомов — движения, однако, царствует стройный порядок, принимавшийся за неподвижность и зависящий от консервативных начал подвижного равновесия, постигнутых гением Ньютона и облеченных его наследниками в подробный анализ частных следствий величественнейшего образа — относительного покоя во всеобщем, живом движении».

Какой вид имеют движения атомов в частицах, о том не делается поныне * даже гипотез, но движения этого рода признать необхо-

* За немногими изъятиями, стремящимися охватить физические и химические явления природы. Так, например, Теплов, связывая наблюдаемые им электрические разряды с химическими превращениями вещества, предполагает в частицах непрерывное движение атомов по оси и спирально по периферии, что изложено им в «Жур. Русского Физико-Химич. Общ.» в 80-х годах. Главную трудность дела, по моему мнению, должно видеть ныне не со стороны сложения атомов в частицы, а в отношении частиц между собою, когда они дают твердые

димо по всей совокупности сведений механики, физики и химии, а сложение частиц из атомов есть не что иное, как простейшее выражение не только самой сущности химических сведений об изменении вещества, но и простое соответствие с тем реальным сведением, что вес частиц равен сумме веса входящих атомов. Совокупностью всех сведений об углероде С и кислороде О дознано, что во всех соединениях этих элементов должно приписать углероду атомный вес 12, а кислороду 16, если вес атома водорода принять $=1$ (см. Вес атомов).^o Когда они, соединяясь, дают углекислый газ CO_2 , то вес происходящей частицы равняется сумме веса входящих атомов: $12 + 2 \cdot 16 = 44$. Прямой [159] опыт показывает действительно, что 44 весовые части углекислого газа выражают количество этого вещества, происходящего из других частиц (например, из частицы мела) или вообще реагирующего на частицы других веществ (например, на частицу едкого натра).

В изучении сложения частиц из атомов элементов состоит основной интерес современных химических познаний о веществе. Сколько атомов, какие, в какой последовательности, в какой степени прочности, в каком относительном расположении и т. п. — изучается и выражается химиею, и здесь эта наука достигла уже высшей, чем в изучении самых атомов, степени обладания предметом, потому что не только успела систематизировать по сложению частиц все сколько-либо изученные вещества и немногими чертами (выражаемыми химическими формулами) обозначить громадную совокупность химических их особенностей, не только успевает воспроизвести (синтезировать) громадное множество веществ, встречающихся в минеральной и органической природе, но и может уже во множестве случаев предсказывать существование или невозможность получения, степень прочности и многие свойства громадного множества веществ (см. слова: Строение, Химия, Изомерия, Гомология и др.), исходя

и жидкие вещества. Особенно трудна теория жидкостей, но над этим предметом ныне работает много химиков и физиков и если успех трудов этих увенчается достаточно полною теориею жидкостей, то гипотетическое представление о строении их и вообще вещества облегчится и сделает много шагов вперед.

из основных понятий об атомах и частицах ими образуемых. Но и здесь, как во всем бесконечно сложном знании, еще много совершенно очевидных пробелов и, заполнив одни, открывают новые, так что путь совершенствования понятия о частицах веществ и о их взаимных отношениях должно считать — едва начавшимся. Тем не менее, помимо всего мировоззрения, даже самый язык химических сведений сложился под влиянием основного понятия о том, что частицы сложены из атомов, а вещество сложено из частиц, и это мировоззрение поныне не привело к сомнению о справедливости такого представления, хотя и неоднократно являлись попытки вырваться из круга атомистических понятий о сложении вещества. Успехи, достигнутые в этом отношении химическими познаниями, составляют ныне важнейшую опору суждения об атомном строении вещества, потому именно, что химия изучает вещество не в его внешних отношениях, как неизменное целое, а в его изменениях, когда само вещество переменяется во всех внешних своих проявлениях. Отыскать же единое неизменное и общее в изменяемом и частном — составляет основную задачу познания, а по отношению к веществу это неизменное оказывается по химическим сведениям в виде атомов элементов и это единое и общее — в сложении атомов в частицы. Таким образом, вместо смутного предчувствия древних атомистов, химия получила в понятии об атомном сложении вещества реальное орудие для обладания им, то есть для постижения его природы и для пользования им в промышленном отношении.

Как современная техника стремится из непригодных отбросов получить полезное, так современная наука стремится из мыслей, брошенных древностью, извлечь ту меру пользы, которую они могут дать, хотя те мысли и не применяет в начальном их виде, отказываясь от гордой мысли сразу постичь «начало всех начал». При таком образе действия достигается неразрывность исторического развития, которая лежит в основе всякой эволюции. Таким образом, по моему мнению, современный атомизм естествознания, в корне глубоко отличаясь от древнего атомизма Демокрита, составляет в известной мере историческую уступку, подобную той, которая заставляла Ко-

перника находить в древних авторах указание на начала возвещенной им системы мира.

Как и для чего пользуется химия атомизмом, постараемся показать в двух примерах. Изучение состава многих, особенно органических или углеродистых веществ показало, что очень часто два (или более) вещества оказываются глубоко различными по своим внешним (механическим, физическим) свойствам и по своим химическим превращениям, хотя содержат одни и те же элементы и в том же относительном количестве. Такой случай называется, вообще, изомериею (см. это слово) и распадается на два других: изомерия собственно и полимерия. В случае изомерии, в тесном смысле слова, между физическими, а иногда и химическими свойствами изомеров различия не велики до того, что иногда и самое различие и отделение изомеров очень затруднительны. Для примера укажем на изомеры валериановой кислоты (см. это слово) или хотя бы бутиловых алкоголей (см. это слово) или на случай винной кислоты (см. это слово). Таких случаев множество. Другой случай изомерии называется полимериею (см. это слово); здесь различие физических свойств (например, удельного веса, температуры кипения), а иногда и химических отношений (например, растворимости, способности вступать в реакции и т. п.) часто очень велико. Примером полимерии может служить ряд углеводородов состава C_nH_{2n} ; из них одни, например, этилен (см. это слово) — газы, другие, например, амилен (см. это слово) — жидкости, третьи, например, церотен (см.) $\odot$ — твердые тела. И этот род изомерии очень обыкновенный, как и первый. Атомизм или сложение частиц из атомов очень просто и последовательно объясняет оба явления. Одни и те же атомы, в том же числе взятые, могут давать различные частицы, если будут расположены различно и будут в различных друг к другу отношениях, например, в различных состояниях движения. Это и есть случай изомерии в тесном смысле. Но в частице могут собираться одни и те же атомы в различном числе и чем более их сложится в частицу или систему, тем частица будет тяжелее и свойства вещества, образуемого частицами разного веса, очевидно, должны изменяться так, как изменяются свойства поли-

меров. При сложении CH^2 в частицу этилена C^2H^4 вес ее будет $=28$, а когда образуется более сложная частица амилена C^5H^{10} , то частичный вес увеличивается в $2\frac{1}{2}$ раза ($=70$), что и выражается плотностью паров этой жидкости, удельный вес которых в $2\frac{1}{2}$ раза более, чем у этилена. Не чрез атомизм узнали химики изомерию, — она открыта долгим путем опытного изучения; но изомерия, как и многое множество других хорошо изученных явлений, столь просто понимается с помощью атомизма и так трудно объяснима иным способом, что пока совокупность подобных известностей не будет понимаема иною гипотезою о природе вещества, нет никакого основания оставлять атомное учение.

Представляя вещество сложением из атомов, составляющих системы или частицы, естествоиспытатели должны ожидать случаи различной степени устойчивости этих систем, т. е. более или менее нестойких равновесий, способных, при известной степени нарушения системы или ее потрясения, переходить в более стойкие равновесия. Такой случай встречается не только тогда, когда имеется, как в порохе, смесь или сопоставление различных частиц, способных дать новые, более стойкие, но и в однородных телах, например, в жидком хлористом азоте, взрывающемся даже от малейших влияний, например, удара (см. Хлор), и дающем газообразно-упругие продукты, уже не изменяемые сильными влияниями. Даже есть целый ряд явлений, названных контактными (см. это слово и Возбуждение вещества), в которых от одного прикосновения к некоторому третьему телу, известным образом нарушающему установившееся равновесие, совершаются глубокие химические изменения, ведущие к образованию веществ, более прежнего прочных. Подобные этим явления совершенно отчетливо объясняются и предугадываются в химии, благодаря ясности тех образов, которые дают атомическое учение.

Если отнять от современной химии атомические представления о сложении вещества, то не будет никакого понимания множества твердо установленных сведений и наступит тот грубейший эмпиризм, в котором смешивается изучаемое с изучающим и теряется возмож-

ность обладания невидимым в такой же мере, в какой грубый эмпиризм останавливается лишь на видимом и чувственном. Гипотеза атомизма скрепляет отрывочное эмпирическое знание химических наук в такой же мере, как уверенность во всеобщности общих законов природы и в неисчезаемости вещества перед глазами наблюдателя.

Но закончим образ современного представления о веществе, как он рисуется, по моему мнению, в умах преобладающего большинства современных естествоиспытателей.

Как из систем, подобных солнечной, складывается вся твердь небесная, так из частиц складываются вещества природы. Взаимное сложение систем нельзя считать по существу различным от внутреннего сложения самых систем, хотя и существуют пространственные различия; так и сложение частиц в вещества нельзя считать по существу своему отличающимся от сложения атомов в частицы. Но как нам гораздо более известно сложение солнечной системы и менее ясно отношение ее к другим системам мира, так и сложение вещества из частиц: те отношения, в которых частицы стоят друг к другу, известны менее, чем сложение частиц из атомов. Здесь начинается область физики и следовательно прежде всего та область перемены состояний — твердого, жидкого и газообразного, при которых частицы остаются неизменными. А до какой степени частичные отношения сходны с атомными, видно, во-первых, например, из того, что исторически очень давно, в сущности даже до времени Жерара, твердо установившего понятие о частице, т. е. со середины текущего столетия, самое различие частиц и атомов было смутно и в научном языке постоянно перепутывалось; во-вторых, из того, что диссоциация (см. это слово) частиц или обратимое их распадение на составные части — с успехом сравнивалась Генр. Сен Клер Девиллем с испарением, когда частицы разъединяются или, отрываясь из взаимного сопоставления в жидкостях, свободно и самостоятельно начинают двигаться в пространстве. Из всех трех состояний вещества наиболее изучено газообразное; его частичное строение, т. е. то состояние, в котором находятся его

частицы, до сих пор наиболее поддавалось полному изучению в смысле атомистического строения вещества (см. Газы, Кинетическая теория). Переход от газообразного состояния к жидкому (см. Жидкости, Пары, Вальсаформула, V т., 462), кристаллическое сложение твердых веществ (см. Кристаллы), теория упругости, учение о теплоте и многие другие отделы физических знаний о веществе в своих крайних пределах теоретического построения исходят из представления о частичном строении вещества настолько же, насколько химия исходит из представления о строении частиц из атомов. Для механики и физики обсуждаемые индивидуумы суть частицы, а тело есть их совокупность, в химии же первое всего принимаются во внимание элементарные атомы, как индивидуумы, дающие своею совокупностью частицы. Но, хотя таким образом во всем естествознании проводятся атомистические понятия о веществе, в его изучении путем опыта и наблюдения естествоиспытатели стараются по возможности избегать таких гипотетических представлений, которые не внушаются самою очевидностью, а потому пользуются понятиями о частичном и атомном составе вещества преимущественно лишь для дедуктивных своих выводов. Индуктивное же содержание совокупности наук о веществе принимает его таким, как оно представляется ощущению, и посредством измерений, производившихся при наблюдениях и опытах, стремится узнать законы вещества, а развивая следствия из установленных законов, находит не только сумму прикладных или полезных сведений, увеличивающих возможность пользования природою, но и доходит до открытия новых свойств вещества. Таким образом все современное познание о веществе гораздо тверже стоит на реальном, удобопроверяемом в своих последствиях, законе сохранения вещества (вместе с параллельным ему законом сохранения энергии), чем на какой-либо гипотезе, например, атомической. Ею пользуются, как удобным орудием для [161] дедукции или приемом для синтетических построений, касающихся вещества, но было бы совершенно неправильно считать современную совокупность сведений о веществе, развившеюся из атомизма или чем-либо и как-либо связанною с его судьбою. Определять же отношение вещества к дру-

гим категорическим понятиям, например к духу, воле, даже к силам или энергии, к форме или распределению можно только в том смысле, что они представляются наблюдению и сознанию в связи по месту и времени с веществом, все же другие виды их отношения к веществу подлежат самостоятельному исследованию, настолько же возможному и законному, как и изучение вещества самого по себе. Но так как вещество без движения, хотя бы скрытого, или без энергии мы не знаем, равно как и сила, движение, энергия ускользают от понимания и от какой-либо возможности индуктивного изучения без приложения к веществу, то и очевидно, что само понятие о веществе не должно быть отрываемо от понятий о других основных категориях изучения. Это выражается в отношении, существующем, например, между физикою и химиею, которые друг без друга не мыслимы, хотя первая занимается преимущественно явлениями или силами, а вторая веществами или их частицами. Эта реальная и неустрашимая связь вещества с другими категориями, ему противопоставляемыми, заставляет признавать, что изучение вещества может подвигаться вперед лишь в связи с изучением всего иного доступного для изучения и обратно: изучение вещества содействует общему подъему познания.

*(Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона,
т. VI (полutom 11), СПб., 1892, стр. 151—161)*

Зн

ФРАГМЕНТ

«О ПРЕДМЕТЕ И ЗАДАЧАХ ХИМИИ, КАК НАУКИ ОБ ЭЛЕМЕНТАХ»
ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»

(июль 1905 г.)

Предисловие к 8-му изданию

[III] Книга эта написана в 1868—1870 гг. для ознакомления желающих не только с первоначальными опытами и законами химии, но и с основными воззрениями этой науки на неизменную сущность

изменяющегося вещества. Если самые факты, как видно даже по словопроизводству (от *factum est*), включают человека, их наблюдающего, то тем неизбежнее участие личных воззрений при передаче найденного по опытам, выведенного из них и сложившегося мирозерцания, составляющих сущность науки. А потому, при всем стремлении к объективности изложения науки, в нем всегда и неизбежно будет содержаться немало субъективно-личного и временного. Хотя я старался сделать свою книгу правильным зеркалом, направленным в сторону познания химических превращений и действующих в них элементов, но, невольно, близкое ко мне по времени и месту — отразилось наиболее резко, осветилось ярче и придало всему видимому более или менее свою окраску. Этим определяются главные особенности предлагаемого сочинения. Наблюдениям, опыту и приложениям к промышленности — в нем отведено свое место, однако главным предметом сочинения служат философские начала нашей науки, относящиеся к ее основным или первичным качественным и количественным сведениям об химических элементах. Сперва науки, как и мосты, умели строить лишь при опорах из прочных устоев и длинных балок. Мне желательно было показать, над изложением основ химии, что науки давно уже умеют, как висят мосты, строить, опираясь на совокупность хорошо укрепленных тонких нитей, каждую из которых легко разорвать, общую же связь очень трудно, и этим способом стало возможным перебрасывать пути чрез пропасти, казавшиеся непроходимыми. На дно не опираясь, и в науках научились перссягать пропасти неизвестного, достигать твердых берегов действительности и охватывать весь видимый мир, цепляясь лишь за хорошо обследованные береговые устои. Сопоставляя прошлое науки с ее настоящим и предстоящим, частности ее ограниченных опытов с ее стремлением к неограниченной или бесконечной и вечной истине и предостерегая отдаваться безотчетно самому привлекательному, но бездоказательному представлению, я старался развить в читателе дух пыливости, не довольствующийся простым описанием или созерцанием, а возбуждающий и приучающий к упорному труду и стремящийся везде, где можно, мысли проверять опытами. Таким пу-

тем возможно избежать трех одинаково губительных крайностей: утопий мечтательности, желающей постичь все одним порывом мысли, ревнивой косности, самодовольствующейся обладаемым, и кичливого скептицизма, ни на чем не решающегося остановиться. А так как науки, подобные химии, обращаются как с идеями, так и с природными явлениями и веществами, то они приучают понимать, что прошлые мысли и труды уже дали многое, без чего невозможно идти вперед «в океан неизвестного», и в то же время прямо дают возможность узнавать новые части этого неизвестного. Они заставляют — уважая историю и презирая свойственное животным ничегонеделание, — бросить классическое самообольщение, мнящее, что все потребное уже известно, прямо и косвенно помогать росту наук, изучающих действительность без мысли о ее за[IV]хвате, а тем, кто может или кому по силам — приняться за научный труд спокойных и планомерных исследований, дающий способы достичь не только внутреннего удовлетворения, но и внешних полезностей — для всех людей, ибо науки, требуя упорного труда, мирны и всемирны, светят же далеко, хотя ярче всего освещают мрак, окружающий их источники *.

* Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство, и цель. Она есть средство для достижения тех или других практических, в общем смысле этого слова, стремлений. Так, при содействии ее облегчается обладание веществом в разных его видах, она дает новую возможность пользоваться силами природы, указывает способы получения и свойства множества веществ и т. п. В этом смысле химия близка к делам заводчика и мастера, роль ее служебная, она составляет средство для достижения блага. К этому, уже почтенному, свойству присоединяется, однако, другое: в химии, как и в каждой выработанной науке, есть ряд стремлений высших, не ограничиваемых временными и частными целями (хотя и приводящих к ним и несколько им не противоречащих), и знакомство с нею в этом отношении, воодушевляющее ее приверженцев и деятелей, выражается прежде всего известным мирозерцанием на предмет ее исследований. Это мирозерцание составляется не из одного знания главных данных науки, не только из совокупности общепринятых, точных выводов, но и из ряда гипотез, объясняющих и вызывающих еще не точно известные отношения и явления. В этом смысле мирозерцание меняется не только со временем, но и с лицами, носит на себе печать творчества, дает пищу всем способностям, составляет важнейшую — выс-

Таким образом, первую, общую и важнейшую цель предлагаемого сочинения составляет желание направить жаждущих истины к чистому источнику науки о силах, действующих всюду в природе при изменении вещества. Жажда, столь жгучая в эпоху возбуждения еще свежих русских сил, здесь отчасти утолится, сомнения, в которых погиб классический мир, здесь заменятся уверенностью в том, что научный труд приводит хоть медленно, но верно к постижению божеской правды, возвращает к разумному благодушию и указывает для порывов скромные, но твердые пути к достижению возможного общего благосостояния. Расширяя понемногу пяди научной почвы, которые успели уже завоевать русские химики, высту-

шую часть научного развития. В том чистом наслаждении, которое доставляет приближение к поставленному гипотезой идеалу, в этом порыве сорвать завесу с сокрытой истины и даже в том разноречии, которое в этом отношении существует между разными деятелями, должно видеть наиболее прочные залогов дальнейших научных успехов. Здание науки требует не только материала, но и плана, воздвигается трудом, необходимым как для заготовки материала, так и для кладки его, для выработки самого плана, для гармонического сочетания частей, для указания путей, где может быть добыт наиболее полезный материал. Узнать, понять и охватить гармонию научного здания с его недостроенными частями — значит получить такое удовлетворение, какое дают только высшая красота и правда. В научной деятельности очень часто рабочий, архитектор и творец совпадают, но не редко есть и здесь, как в жизни, разница между ними, иногда план предупреждает, чаще же следует за изготовлением и скоплением сырого материала, иногда ломают уже сложенное, материал идет в другое дело. В сооруженных же частях научного здания одинаково привольно жить не только тем, кто творил, составлял подробности плана, готовил материал или вел кладку, но и всякому, кто захочет ознакомиться с планом, чтобы не попасть в подвалы и на чердаки, где свален ненужный хлам.

Зная, как правильно, свободно и радостно живет в научной области, невольно желаешь, чтобы в нее пошли многие, и это сказывается в изложении. Набор на службу чистой науке молодого поколения пусть не страшит тех, кто понимает настоятельную надобность родины в практических деятелях в области сельского хозяйства и всяких других видов промышленности. Лишь тогда, когда узнаются истины сами по себе, в их абсолютной чистоте, они могут самостоятельно прилагаться к жизни, не будет одной слепой подражательности и родится сознательная любовь, соединенная с стремлением к прогрессу.

пающее поколение поможет успехам Родины больше и вернее, чем многими иными способами, уже перепробованными в классической древности, а от предстоящих завоеваний — выиграют свое и общечеловеческое, проиграют же только мрак и суеверие. Посев научный взойдет для жатвы народной. Стараясь познать бесконечное, наука сама конца не имеет и, будучи всемирной, в действительности неизбежно приобретает народный характер, даже более или менее единоличные оттенки. Потребность же подготовки и призыва к разработке истинной науки для блага России — очевидна, настоятельна и громадна.

Преследуя главную цель, я задался, однако, и второю: доставить своею книгою руководство к первоначальному ознакомлению с химиею, чтобы удовлетворить потребности, несомненно существующей в среде учащихся и у тех, кому приходится прибегнуть к химии для того, чтобы почерпнуть в ней или долю истины, или условия к достижению блага. Поэтому я старался держаться такого уровня изложения, который сделал бы «Основы химии» доступными для лиц, начинающих изучение этого предмета. Этим сочетанием требований, часто между собою весьма разноречивых, определяются многие стороны моего труда. Выход возможен только под неременным условием: в освещении частных не увлекаться кажущимся и всегда стремиться передать простую правду известной действительности, извлекая ее из запаса громадной литературы предмета и из сильного личного опыта.

[V] Сверх вышеуказанного, при изложении «Основ химии» мне желательно было показать в элементарном руководстве осязательную пользу периодического закона, явившегося передо мною в своей целостности именно в 1869 г., когда я писал это сочинение. Но тогда единоличное убеждение не позволяло ставить его столь твердо, как это можно сделать ныне, после того, как труды многих химиков оправдали многие его следствия. Тот, для меня неожиданно-быстрый, успех, с которым распространились в нашей науке понятия периодической зависимости элементов от их атомного веса, а быть может и та усидчивость, с которою я собрал в этом сочинении по новому плану важ-

нейшие сведения об элементах и их взаимных отношениях, объясняют причину того, что прошлые издания моего сочинения были переведены на английский, немецкий и французский языки. Более всего меня поражает троекратное издание перевода моей книги на английский язык, так как в Англии и С. А. С. Штатах весь мир признает как высших представителей науки, так и особо ревностное ныне стремление к обучению юношества химии во множестве университетов и колледжей. Появление, независимо от какого-либо с моей стороны участия, первого английского издания (*The Principles of Chemistry by D. Mendeléeff. Translated from the russian (fifth edition) by G. Kamensky. In two volumes. London, Logmans, Green and Co. 1891*), еще я мог объяснять желанием английских химиков узнать по первоисточнику периодическую систему элементов, уже занявшую определенное место в нашей науке. Но когда (1897 г.) явилось второе и особенно третье (в 1905, с 7-го русского издания) английское издание, мне стало очевидным, что этою книгою пользуются английские и американские студенты при изучении химии *, чего, признаюсь, ожидать никак не смел и что глубоко тронуло мое русское сердце.

Мысль о том, что предлагаемая книга может попасть в руки не только начинающих, для которых она писана, но и знатоков, желающих увидеть отношение к текущим вопросам науки уже состаревшегося ее поклонника — до чрезвычайности усложняет возобновление изданий, так как из громадного количества ежегодно вновь являющихся исследований надлежало (не умножая объем книги, что важно для начинающих) выбрать все существеннейшее и высказать свое к нему отношение **. Будучи уже не менее полустолетия

* 3-е англ. издание стоит, притом, 32 шиллинга, т. е. на наши деньги около 15½ рублей.

** Простой, так сказать, сухой и безучастный пересказ фактических данных и чужих мыслей, хотя бы вновь найденных, столь важный для научных сборников и отчетов, совершенно не отвечает духу моей книги, назначенной преимущественно для начинающих и для выражения цельного личного мировоззрения на химические элементы. Лишь связь идей с фактами и наблюдений с направ-

хотя малым, но все же деятельным участником в разработке химии, я желал, чтобы в моей книге остались следы того, как убежденный последователь Жерара глядит на основные задачи учения о химических элементах в начале XX века. В виде примера укажу на то, что чем более мне приходилось думать о природе химических элементов, тем сильнее я отклонялся как от классического понятия о первичной материи, так и от надежды достичь желасмого постижения природы элементов изучением электрических и световых явлений, и каждый раз настоятельнее и яснее сознавал, что ранее того или сперва должно получить более реальное, чем ныне, представление о «массе» и об «эфире» *, что и стараюсь внушить читателям.

лением мыслей, по моему мнению, может действовать в надлежащую сторону, иначе действительность ускользнет, и на место нее легко встанет фикция, что не редко было, есть и будет и чего мне всеми силами хотелось избежать в своем изложении. Им более всего я желаю возбудить пыливость.

* Реально глядя на несомненно существующий и все пронизающий «эфир» и невольно спрашивая, из чего состоит масса этого эфира, я никак не могу допустить мысли — о том, что его атомы или вещество содержат лишь саму «первичную материю», из которой сложены всякие атомы, потому что, будь это так, должно было бы ждать не только случаев появления и исчезания «массы» вещества, но и превращения одних элементов в другие, а все, что знаем, заставляет это отвергать, хотя тысячекратно — от спиритов до Емменса (превращение серебра в золото, 1897) и Фиттика (превращение фосфора в мышьяк, 1900) — пытались и пытаются утверждать и доказывать противное. Отрицать же в «эфире» свойств материи, своих «атомов» и массы, кажется, никто, конечно — кроме метафизиков, не решался, и едва ли когда решится. Признавая же материальность и массу «эфира», мне кажется прежде всего необходимым допустить, что его вещество лишено силы химического воздействия на другие вещества. Еще недавно такая мысль могла бы показаться лишенною реализма. Но ныне, когда в аргоне и его аналогах (стр. 93) нашли пример совсем не реагирующих простых тел, в указанном соображе[VI]нии должно видеть полную возможность. Кроме допустимости, легкое вещество, лишенное химической силы, по-видимому, неизбежно должно существовать и предвидеться. Мало того, располагая элементами по группам и рядам (Предисловие, стр. VIII) периодической системы и видя, что кроме групп I—VIII для аналогов аргона должно признать нулевую группу, можно полагать, что есть и нулевой ряд элементов, более легких, чем водород, и даже в ряде водорода элемент нулевой группы (это не короний ли?). ☉ Элемент же нулевого ряда

[VI] В отношении к являющемуся ныне 8-му изданию этой книги, считаю весьма важным обратить внимание как на то, что по существу своему оно представляет лишь повторение прежних изданий, дополненных в смысле фактических успехов нашей науки за последние годы, так и на то, что здесь в первый раз все начало книги посвящено лишь элементарным основам учения об элементах, то есть тому, что надобно, по моему крайнему разумению, узнать начинающим изучение химии или тому, что в прежних изданиях печаталось крупным шрифтом, а в конце книги (начиная со стр. 405) собраны все дополнительные сведения, печатавшиеся в прежних изданиях в виде выносок или подстрочных примечаний. Мне кажется, что принятый теперь порядок более отвечает сущности дела, потому что дополнения начинающим лучше и плодотворнее читать лишь после ознакомления со всем разнообразием элементов.

В этих дополнениях скоплено все, что мне кажется полезным указать в учении об элементах для более полного их понимания начинающими, что может привлечь их к нашей науке, что вводит в ее подробности и что передает как мое личное отношение к некоторым текущим вопросам, касающимся простейших случаев химического взаимодействия, так и отношения к ним других химиков *.

и нулевой группы должен быть во много раз легче водорода по весу атома; назовем этот вес x . Это должен быть несжижаемый газ, и его плотность по отношению к водороду — при одинаковых условиях — должна быть $=x/2$, т. е. в его частице будет один атом, как у гелия, аргона и т. п. Чрезвычайно малая плотность газа, т. е. чрезвычайная быстрота собственного движения его частиц — при ничтожном весе их, должны влиять на то, что газ этот везде проникнет, будет наполнять вселенную, но ни к чему прочно не примкнет — для согласного движения в химическом соединении, т. е. он ни с чем не соединится. Такие же воображаемые свойства должно иметь и вещество «эфира». Стараясь придать понятию об «эфире» химическую возможность, я полагаю, что посильно служу единству естествознания, составляющему залог его силы. Мои соображения об этом предмете изложены в брошюре: «Попытка химического понимания мирового эфира», 1905. ☉

* Не думая достичь своим сочинением до полноты справочной книги, я, однако, старался, чтобы главные моменты науки о химических элементах были

Сверх того считаю необходимым еще заметить, что статью об «элементах редких земель» (доп. 462-ое) ее автор, Профессор Пражского Университета, Богуслав Францевич Браунер вновь просмотрел и дополнил для этого издания.

Затем мне необходимо упомянуть о том, что преклонность моих лет и состояние здоровья заставляют меня полагать, что это издание «Основ химии», по всей вероятности, будет последним моим изданием, а потому везде, где то полагал полезным, я старался в нем выяснить недосказанное, о чем сложились мои положительные личные убеждения. Отдавая свою книгу на общий суд, я знаю, что в ней найдется немало промахов и пропусков, но уповаю на то, что найдутся люди, которые припомнят, что науки необъятны, а силы отдельного лица ограничены.

Глубоко признателен В. Д. Сапожникову и А. М. Кремлеву, которые корректировали все это издание и составили к нему указатели, облегчающие отыскание подробностей, рассеянных в этом сочинении.

С.-Петербург
июль 1905 г.

Д. Менделеев

выражены в ней под тем углом зрения, который внушен мне долговременным изучением предмета и участием в его современном движении. В дополнениях я все же старался избегать не только всего того, что считаю сомнительным, но и тех подробностей, которые входят как в специальные отрасли химии (например, в аналитическую, органическую, физическую, теоретическую, физиологическую, агрономическую и техническую части химии), так и в отдельные дисциплины естествознания, во многом все теснее и теснее соприкасающиеся с химией, которая, по моему убеждению, должна занять в естествознании место рядом с механикой. Для этой последней вещь есть система весомых точек, почти чуждых индивидуальности и лишь состоящих в известном подвижном равновесии. Для химии же это целый живой мир с бесконечным разнообразием индивидуальностей как в самых элементах, так и в их сочетаниях. Изучая общее однообразие с механической точки зрения, я думаю, что высшей точки в познании природы нельзя достичь, не принимая в большое внимание индивидуального, в котором химия отыскивает общие законы.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. III—VI)

4h

ФРАГМЕНТЫ {О ВЕЩЕСТВЕ И СПОСОБАХ ЕГО ПОЗНАНИЯ}
ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ КНИГИ «ОСНОВЫ ХИМИИ»

(июль 1905 г.)

Из дополнительных сведений к введению

[405] [1] ☉ Изучать в научном смысле — значит: а) не только добросовестно изображать или просто описывать, но и узнавать отношение изучаемого к тому, что известно или из опыта и сознания обычной жизненной обстановки, или из предшествующего изучения, то есть определять и выражать качество неизвестного при помощи известного; б) измерять все то, что может, подлежа измерению, показывать численное отношение изучаемого к известному, к категориям времени и пространства, к температуре, массе и т. п.; в) определять место изучаемого в системе известного, пользуясь как качественными, так и количественными сведениями; г) находить по измерениям эмпирическую (опытную, видимую) зависимость (функцию, «закон», как говорят иногда) переменных величин, например, состава от свойств, температуры от времени, свойств от массы (веса) и т. п.; д) составлять гипотезы или предположения о причинной связи между изучаемым и его отношением к известному или к категориям времени, пространства и т. п.; е) проверять логические следствия гипотез опытом и ж) составлять теорию изучаемого, то есть выводить изучаемое, как прямое следствие известного и тех условий, среди которых оно существует. Очевидно, что изучать что-либо возможно лишь тогда, когда нечто уже признается за исходное, несомненное, готовое в сознании. Таковым должно признать, например, число, время, пространство, вещество, форму, движение, массу. Из этого следует, что при изучении чего-либо всегда останется нечто допускаемое, как известное и признаваемое. Аксиомы геометрии могут служить тому примером. Так, в биологических науках необходимо признать способность организмов к размножению и дух или психику, как понятия ныне по существу первичные. Так, при изучении химии понятие о элементах ныне должно признать почти без всякого дальнейшего его анализа. Наблюдая, изображая и описывая видимое и подлежащее прямому наблюдению — при помощи органов чувств, мы можем, при изучении, надеяться, что сперва явятся гипотезы, а потом и теории того, что ныне приходится положить в основу изучаемого. Мысль древних народов хотела сразу схватить самые основные категории изучения, а все успехи новейших знаний опираются на выше указанный способ изучения, без определения «начала всех начал». Идя таким индуктивным путем, точные науки уже успели узнать с несомненностью многое из мира невидимого, прямо не ощущаемого органами (например, частичное дви-

жение у всех тел, состав небесных светил, пути их движения, необходимость существования веществ, по опыту еще неизвестных и т. п.), узnanное успели проверить и им воспользовались для увеличения средств человеческой жизни, а потому существует уверенность в том, что индуктивный путь изучения составляет способ познания более усовершенствованный, чем тот один дедуктивный путь (от немногoго допущенного, как несомненное, ко всему многому видимому и наблюдаемому), которым древняя мысль хотела охватить мир. Изучая мир путем индукции (от многого наблюдаемого к немногoму проверенному и несомненному, подвергаемому уже затем дедуктивной обработке), наука отказалась прямо познать истину саму по себе, а через правду старается и успевает медленным и трудным путем изучения доходить до истинных выводов, границы которым не видно ни в природе внешней, ни во внутреннем сознании. ☉

У научного изучения предметов две основных или конечных цели: предвидение и польза. Предвидеть или предсказать то, что еще не известно, — значит во всяком случае не менее открытия чего-либо существующего, но еще не описанного (например, новой страны или неизвестных явлений тел, приемов промышленности и т. п.), а имеет то высшее значение, что указывает на возможность людям проникать в самую Сущность вещей, в тот высший Разум, который руководит всем. Научное предвидение может как примирять прирожденное людям понятие о божестве с прирожденными же стремлениями к любознательности, к общему и личному благу и к обладанию природою, так и согласовать гордую кичливость воли и разума с беспечною покорностью и безответственностью, потому что в научных предсказаниях всегда видна тесная связь конечного с непостижимым бесконечным, а конкретного или единично-реального с отвлеченно-абстрактным и общим. Но торжество научных предсказаний имело бы очень малое для людей значение, если бы оно не вело под копец к прямой общей пользе. Она проистекает из того, что научные предсказания, основываясь на изучении, дают в обладание людское такие уверенности, при помощи которых можно направлять естество вещей в желаемую сторону и достигать того, что желаемое и ожидаемое приближается к настоящему и невидимое к видимому. Религиозные и философские понятия живут и развиваются уже [406] многие тысячелетия, а те понятия, которыми руководится точно-предсказывающая наука, возродились всего лишь несколько столетий и успели охватить лишь очень немногое. Химия же вошла в состав таких наук всего лишь разве два столетия. Впереди, наверное, предстоит от таких наук много, много и предсказаний, и пользы.

[2] Веществом или материей называют то, что, наполняя пространство, имеет вес, то есть представляет массы, притягиваемые землею и другими массами материи, то — из чего состоят *тела* природы и с чем совершаются движения и *явления* природы. Рассматривая и исследуя разными способами предметы, встречаемые в природе и производимые искусством, легко заметить, что одни из них однородны во всех частях, а другие состоят из смеси нескольких однород-

ных веществ. Легче всего это заметить на телах твердых. Металлы, употребляемые в практике (например, золото, железо, медь) должны отличаться однородностью, иначе они становятся хрупкими и часто негодными для изделий. Однородное вещество представляет во всех частях одинаковые свойства. Раздробивши однородное тело, получим части, сходные между собой по свойствам, хотя различные по форме. Стекло, хорошие сорта сахара, мрамора, соли и т. п. представляют примеры однородных тел. Но примеры неоднородных тел гораздо обыкновеннее в природе и искусстве. Так, большая часть камней не однородна. В порфирах часто видны вкрапленные в темной массе более светлые куски минерала, называемого полевым шпатом. В обыкновенном красно-буром граните можно отличить большие куски полевого шпата, смешанные с полупрозрачным кварцем и с гибкими пластинками слюды. Растения и животные явно не представляют однородности. Так, листья составлены из кожицы, волокон и мякоти, соков, зеленого красящего вещества и др. Из неоднородных произведений искусства можно указать на порох, который делают, смешивая серу, селитру и уголь. Многие из жидкостей также неоднородны, как о том можно судить с помощью микроскопа. Капля крови представляет под микроскопом бесцветную жидкость, в которой плавают красные крупинки, незаметные для простого глаза по своей малой величине. Эти-то крупинки и придают крови свойственный ей цвет. Молоко есть также прозрачная жидкость, в которой плавают микроскопические капельки масла, всплывающие наверх, когда получают сливки. Из всякого неоднородного тела можно извлечь те однородные вещества, из которых оно составлено. Так, из порфира, разбивши его на куски, можно отобрать полевой шпат. Так, из золотых россыпей извлекают золото, отмывая подмесь песка и глины.

Химия занимается только однородными телами, встречающимися в природе или извлекаемыми из веществ природы. Различные смеси, находимые в природе, составляют предмет других естественных наук: геологии, ботаники, зоологии, анатомии и др. Можно изучать вещества только по их свойствам или отношениям к нашим органам и к другим веществам и телам, но само по себе вещество недоступно нашему пониманию, так как в его природе лежит нечто самобытное, чуждое нашему сознанию и духу. Если ныне вещество представляется состоящим из отдельных движущихся атомов, связанных между собою особыми силами, то это, по моему мнению, есть только схема (способ или прием, облегчающий изучение), ведущая свое начало от строения видимого (звездного, солнечного) мира, который реально составлен из отдельных звезд — подобных солнцу, из планет, их спутников, метеоритов и эфирного пространства, способного передавать свет и др. виды энергии и движений, связанных между собою в гармоническое целое. Есть своя захватывающая прелесть в мысли о том, что малейшее в природе так же построено, как величайшее, но отсюда далеко до уверенности в том, что это так и есть на деле. Однако из того, что мы не понимаем вещества самого по себе, не следует, что изучение вещества нам непосильно, если стоять на пути

индуктивного знания (Бэконом Верулэмским освещенного), как видно из того, что люди, постепенно изучая вещество, им овладевают точнее и точнее делают в отношении к нему предсказания, оправдываемые действительностью, шире и чаще пользуются им для своих потребностей, и нет повода видеть где-либо грань познанию и обладанию веществом.

[3] Телами должно называть вещества, ограниченные поверхностями, или имеющие формы. Земля, как часть солнечной системы, есть тело. Кристалл, растение, дом — суть тела. Очевидно, что понятие о веществах общее понятие о телах. Химия занимается не телами, а веществами. Однако в обычном изложении слова «тело» и «вещество» очень часто смешиваются. Так, говорят о химических простых и сложных телах, тогда как следовало бы здесь употреблять слово «вещество».

[4] Явлением должно называть то, что совершается во времени с веществами и телами. Явления сами по себе составляют основной предмет изучения физики. Движение есть первичный, наиболее удобопонятный род явлений, а потому всякие явления стремятся уразуметь с такою же очевидностью, как движения. Поэтому механика, изучающая движение, составляет основную науку естествознания, и все другие стремятся сводить изучаемые ими явления на механические. Астрономия первая заняла такое место и успела во многом свести астрономические явления к чисто механическим. А потому при современном состоянии знаний неизбежна необходимость признавать отдельные категории: движения и вещества, а так как вещества ближе занимается химия, то ее вместе с механикой, изучающей движения, должно положить в основу естествознания.

[5] Если явление происходит при заметных, видимых, измеримых расстояниях (например, магнитное притяжение, тяготение), то [407] это не относится к химическим. Эти последние совершаются на неизмеримо малых — для глаза и микроскопа — расстояниях, то есть принадлежат к числу типических молекулярных явлений. Еще Ньютон признал, однако, возможность ясного понимания влияния тел друг на друга (например, притяжения) без воздействия среды, между ними находящейся. Этого держатся и поныне. Поэтому, «пустоты» полной не допускают в современной науке, и все, так называемое, пустое или безвоздушное пространство предполагается наполненным «эфиром», признанным первоначально средою, передающею световые колебания, а затем служащею для понимания как притяжения на расстояниях, так и магнитных и электрических явлений. Не входя в эту область понятий, более или менее гипотетических, считаю не лишним указать на то, что химические учения обоснованы помимо гипотезы об эфире и что, судя по всему ныне известному, через «эфир» химическое воздействие не совершается, так как происходит только при непосредственном прикосновении. Из этого, мне кажется, можно заключить, что в химизме веществ есть своего рода простота или элементарность, а потому, я полагаю, что при помощи химии можно ждать выяснения во всем мировоззрении о веществе. В ука-

занном смысле химические явления для понимания реальнее физических и механических. Принимая же во внимание относительную молодость этой части естествознания и обособленность явлений, ею изучаемых, должно — на мой взгляд — полагать, что область химических обобщений будет быстро возрастать, подобно тому как ныне ее приложения быстро возрастают в отношении к промышленности. В этом должно искать причину увлекательности химии. Если в астрономии приобретает наибольшую реальность бесконечно-большое, то в химии бесконечно-малое, а наука от конечного и временного стремится к бесконечному и вечному . . . [410] [22] Англичанин Mayow (в 1666) за целое столетие раньше Лавуазье понял правильно некоторые явления окисления, но не умел ни развить своего взгляда с ясностью, ни сделать учение свое общим достоянием, [411] ни выразить его в поучительных опытах, а потому и не может быть считаем за основателя современных химических сведений, как Лавуазье. Наука есть достояние общее, а потому справедливость требует не тому отдать наибольшую научную славу, кто первый высказал известную истину, а тому, кто умел убедить в ней других, показал ее достоверность и сделал ее применимою в науке. Научные открытия редко делаются сразу, обыкновенно первые провозвестники не успевают убедить в истине найденного, время вызывает действительного творца, обладающего всеми средствами для проведения истины во всеобщее сознание; однако не должно забывать, что он может являться только благодаря труду многих и накопившейся сумме данных. Таков Лавуазье, таковы и все другие великие носители истин. . . .

[26] Для правильного отношения к электрохимическому учению особенно убедительны были случаи так называемой металепсии (Дюма . . .). Хлор, соединяясь с водородом, дает очень прочное тело — хлористый водород, который под влиянием гальванического тока распадается на хлор и водород, так что на положительном полюсе является хлор, на отрицательном водород. Поэтому электрохимики заключали, что водород электроположительное, хлор электроотрицательное тело и своими противоположными электрическими зарядами они удерживаются друг около друга. В явлениях же металепсии оказалось, что хлор может становиться на место водорода (и обратно), не только не изменяя первоначальной группировки остальных элементов, но и сохраняя главные химические свойства сложного тела. Так, при замене в уксусной кислоте водорода хлором, ее способность давать соли не изменяется. Заметим при этом, что объяснения причины химических явлений электричеством (еще и поныне признаваемое) имеет тот недостаток, что одно, мало известное, объясняется другим настолько же неясным, как первое. Весьма поучительно заметить, что вместе с электрохимизмом возродилось и держится представление, объясняющее гальванический ток перенесением по проводникам химического действия, то есть здесь химизмом объясняется электрическое явление. Связь, очевидно, велика, но оба рода явлений пока надо

признать самостоятельными и составляющими виды молекулярных (атомных) движений, природа которых поныне еще не вполне постигнута. Тем не менее связь явлений обеих категорий не только весьма поучительна сама по себе, но и расширяет приложимость общего понятия об единстве сил природы. Ныне, по мне, еще рано делать здесь обобщения, а следует копить возможно точные и разнообразные наблюдения в области электрохимии, образующей долю физической химии.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 405—407, 410—411)

5h

**ФРАГМЕНТЫ {О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВА} ИЗ ВОСЬМОГО ИЗДАНИЯ
«ОСНОВ ХИМИИ»**

(июль 1905 г.)

Из главы четвертой

Озон и перекись водорода. Закон Дальтона

...[79] *Сущность атомического учения* состоит в том, что вещество предполагается состоящим из совокупности малых, уже более неделимых (силами природы) частей, — атомов, не наполняющих сплошь пространства, занимаемого телом, а отстоящих друг от друга, подобно тому, как планеты, солнце, звезды, астероиды и. т. п. не наполняют пространства вселенной, а отстоят друг от друга [150]. Формы и свойства веществ определяются расположением атомов в пространстве и их состоянием движения, а явления, совершающиеся с веществами, понимаются, как перемещение взаимного положения атомов и как перемены движения, в каком можно предполагать атомы, их группы и совокупности. Родилось атомное представление о веществе еще у метафизиков-идеалистов древности, но до последнего времени оно борется с динамическим представлением, считающим вещество только «местом» проявления сил или энергий. В новейшее время громадное большинство естествоиспытателей держится атомической гипотезы, но понятия современных атомистов совершенно иные, чем были у философов древности. В наше вре-

мя понятие об атоме всего ближе к понятию об конечном, измери[80]мом индивидууме или об единице, неделимой лишь силами физическими и химическими, тогда как атом древних был неделимым даже в геометрическом смысле, то есть в сущности бесконечно малым. Когда *Дальтон* (1804) открыл закон кратных отношений, он высказался в пользу атомного учения, потому что при нем понимание закона кратных отношений становится весьма простым. Если делимость каждого простого тела имеет предел, а именно — атом, то атомы простых тел суть последние пределы всякой делимости, друг от друга по природе различные, а образование сложного тела из простых должно состоять в сопоставлении нескольких разнородных атомов в одно целое или в систему атомов, называемую ныне *частицею* или *молекулою*. Так как атомы могут соединяться в системы только целыми своими массами, то очевидно, что к соединениям атомов между собою должен применяться не только закон постоянства состава, но также и закон кратных отношений; потому что один атом вещества может соединяться с одним, с двумя, тремя атомами другого вещества, или вообще один, два, три атома одного элемента могут соединяться с одним, двумя, тремя атомами другого элемента; а это и есть сущность закона кратных отношений. Многие данные химии и физики хорошо объясняются с помощью атомического учения. Вытеснение одного элемента другим следует закону эквивалентов. При этом один или несколько атомов данного тела становятся на место одного или нескольких атомов другого элемента в его соединениях. Как песок можно смешать с глиной, так атомы разных тел друг с другом. Совмещения, полного слияния ни в том, ни в другом случае не происходит, происходит только сопоставление, из отдельных частей образуется однородное целое [151].

Некоторое целое число n атомов одного простого тела A , соединяясь с несколькими m атомами другого простого тела B , дает сложное тело A^nB^m , каждая частица которого будет содержать это отношение атомов A и B , а потому сложное тело будет представлять *определенный состав*, выражаемый формулою A^nB^m , где A и B есть веса атомов, а n и m относительные количества

атомов. Если те же элементы А и В дадут, кроме тела A^nB^m , еще другое соединение A^rB^q , то, выразив состав первого вещества через $A^{rn}B^{qm}$ (а этот состав тот же, что A^nB^m), второго чрез $A^{rn}B^{qn}$, получим закон кратных отношений, потому что на данное количество первого элемента A^{rn} приходится количества второго элемента, относящиеся между собою, как mr относится к qn , а так как m , r , q и n суть целые числа, то ими и выражается закон кратных отношений. Следовательно, атомное учение согласуется и вызывает первые законы определенных химических соединений: закон постоянства состава и закон кратных отношений.

Таково же отношение атомного учения к третьему закону определенных химических соединений, к *закону паев*, состоящему в следующем. Если некоторый вес тела С соединяется с весом a тела А и с весом b тела В, то взаимное соединение тел А и В происходит в количествах a и b (или в количествах им кратных). Из понятия об атомах это так и быть должно. Пусть А, В и С суть веса атомов трех тел и пусть, для простоты рассуждения, соединения происходят в количестве одного атома. Очевидно, что если тело С дает АС и ВС, то тела А и В дадут соединение АВ или им кратное A^n и B^m . На деле или в природе так оно и есть. Сера соединяется с водородом и кислородом. В сернистом водороде на 2 весовых части водорода 32 весовых части серы, что и говорит формула H^2S . В двуокиси серы SO^2 на 32 ч. серы — 32 части кислорода, а потому заключаем, по закону паев, что кислород с водородом будет соединяться в пропорции: на 2 вес. части водорода 32 весовые части кислорода или им кратное. Это и видим. В перекиси водорода на 2 ч. водорода 32 ч. кислорода, в воде 16-ть. Так и во всех других [81] случаях. Это следствие атомного учения, согласное с природою (с результатом анализов), составляет один из важнейших законов химии. Это есть закон, потому что показывает *отношение между* весами тел, вступающих в химические соединения. Притом это есть закон совершенно точный, а не приблизительный. Законы постоянства состава, кратных отношений и паев суть законы природы, а отнюдь не гипотезы, потому что будь все учение об атомах совершенно отвергнуто — все же указанные

законы останутся, ибо отвечают фактам, и чем точнее анализируют и взвешивают, тем точнее оправдываются эти законы. Предугадать их можно по смыслу атомного учения, исторически закон паев связан с этим учением очень тесно, но здесь нет тождества, есть только связь. Усвояется закон паев при помощи атомного учения чрезвычайно легко, тотчас, а помимо него даже и понятие о паях сперва составляется с трудом. Факты для закона были уже и раньше, но его не видели, пока не приложили к толкованию фактов — атомное учение, которое есть гипотеза, доныне не противоречащая известным опытам и вообще действительности, полезная и общепринятая. Таково свойство гипотез. Они науке и особенно ее изучению необходимы. Они дают стройность и простоту, каких без их допущения достичь трудно. Вся история наук это показывает. А потому можно смело сказать: лучше держаться такой гипотезы, которая может оказаться со временем неверною, чем никакой. Гипотезы облегчают и делают правильною научную работу — отыскания истины, как плуг земледельца облегчает выращивание полезных растений.

Из дополнений к главе 4

... [481] [150] Для меня не подлежит сомнению, что атомическое учение, твердо приложенное в XIX веке к всему естествознанию — вслед за признанием его в химии, имеет свои философские недостатки, материализму свойственные, но нельзя не признать в атомизме возвышенного обобщения, согласного с основным началом философии, а именно в том, что узнанное из успехов астрономии для всего мироздания строение вселенной из уединенных солпц и планет, разделенных в пространстве, но соединенных взаимодействием сил, прямо, и не без явного успеха в ясности понимания вещей и явлений, перенесено на сложение вещества из атомов. Одна идеальная схема приложена и к бескопечпо-большому — целому миру, и пейзмеримо малому — сложению неощутимо малых частиц вещества. Частица вещества по этому представлению столь же сложна, как целый мир, и в ней есть свои уединенные тела — атомы — подобные солпцам и планетам, удерживаемые присущими им силами в подвижном, но прочном равновесии, свои спутники и пр. Найти в малейшем сходное с громаднейшим — составляет одно из достоинств ато[482]мизма, привлекающее к нему новые века. У естественной философии новых веков нельзя еще не признать того другого достоинства, по

сравнению со всем до того бывшим, что только теперь перестали видеть в человеке центр вселенной и сознательно покорились не слепому прихотливому року, а стройным, объединяющим и разумным законам, везде и всегда действующим, одинаковым по существу для громадного солнца и для малейшего атома. Корень недостатков современного атомизма, по моему мнению, должно искать в неясности понимания «эфира», наполняющего как междупланетное, так и междоатомное пространство, и я полагаю, что современное естествознание, направляясь преимущественно в сторону изучения явлений, совершающихся в «эфире» (световых, электрических, радиоактивных и т. п.), идет по верному пути к раскрытию тайн природы.

[151] Лейкипп, Демокрит и особенно Лукреций в классической древности представляли вещество состоящим из атомов, то есть более уже не делимых частей. Геометрическая невозможность такого допущения, равно как и те следствия, которые выводились атомистами древности из их основных положений, не позволяли другим философам (динамистам) следовать за ними, и атомическое учение, как масса других, жило, не справляясь с действительностью, в воображении его последователей. Никого не смущая и само не смущаясь ни противоречившими возражениями, ни недостаточностью для вывода (предсказания) новых следствий, словом жило как живут песни или сказки, услаждая, но не удовлетворяя порывы к истине. Между современным атомным учением и учением названных древних философов, конечно, есть отдаленная историческая связь, как между учением Пифагорейцев и Коперника, но в сущности они глубоко различны. Ныне атом есть неделимое не в геометрическом или абстрактном смысле, а только в реальном, физическом и химическом. А потому лучше было бы назвать атомы *индивидуумами*, неделимыми. Греческое атом = индивидууму на латинском языке — по сумме и смыслу слов, но исторически этим двум словам придан разный смысл. Индивидуум механически и геометрически делим и только в определенном, реальном смысле неделим. Земля, солнце, человек, муха суть индивидуумы, хотя геометрически делимы. Так, атомы современных естествоиспытателей, неделимые в химическом смысле, составляют те единицы, с которыми имеют дело при рассмотрении естественных явлений, вещества, подобно тому как при рассмотрении людских отношений человек есть неделимая единица, или, как в астрономии, единицею служат светила, планеты, звезды. Если, как увидим далее, составляется вихревая гипотеза, в которой атомы суть целые вихри, механически сложные, однако физикохимически неделимые, то это одно уже ясно показывает, что естествоиспытатели нового времени, держась атомического учения, заимствовали от древних философов лишь слово, форму, но не существо их атомных понятий. Ошибочно думают предполагающие видеть в современных понятиях атомистов не что иное, как повторение метафизических рассуждений древности. Чтобы показать истинный смысл атомизма древних философов и глубокое отличие их точек отправления от современных, привожу основные по-

ложения Демокрита (жил 470—380 л. до Р. Х.), как лучшего выразителя атомного учения древности: 1) Из ничего ничто произойти не может; ничто существующее не может быть уничтожено (след. и вещество) и всякое изменение состоит лишь в соединении и разделении. 2) Ничто не случайно, на все есть причина и необходимость. 3) Кроме атомов и пустоты, все остальное есть только суждение, а не существование. 4) Атомы, бесконечные по числу и по форме, своими движениями, столкновениями и возникающими от того круговращениями образуют видимый мир. 5) Различие предметов зависит только от различия числа, формы и порядка атомов, из которых они образованы, но не от качественного различия атомов, действующих друг на друга только давлением и ударами. 6) Дух, как и огонь, состоит из мелких, круглых, гладких, наиболее легко подвижных и легко и всюду проникающих атомов, движение которых составляет явление жизни. Эти Демокритовы, преимущественно метафизические, начала атомизма так глубоко отличаются от начал современного атомного учения, прилагаемого исключительно к объяснению явлений внешнего мира, что полезно указать и на сущность атомических представлений Босковича, славянина, жившего в середине XVIII в. и считаемого родоначальником современных учений об атомах, хотя до Дальтона, т. е. до начала XIX стол., они еще не занимали умы исследователей и редко прилагались. Учение Босковича изложено им в 1758—1764 гг. в «*Philosophiae naturalis theoria reducta ad unicum legem virium in natura existentium*». Боскович считает вещество, состоящим из атомов, а атомы точками или центрами сил (так, звезды и планеты можно считать точками пространства), действующих между телами и их частями. Эти силы изменяются с расстоянием так, что за некоторым, очень малым расстоянием все атомы, а следоват. и всякие их совокупности, притягиваются по закону Ньютона, но на меньших расстояниях волнообразно сменяются сферы постепенно ослабляющегося притяжения и нарастающего (по мере приближения) отталкивания. Наконец, на наименьшем расстоянии остается только отталкивательное действие. Потому атомы сливаться не могут. В силу сказанного, атомы держатся на некотором расстоянии друг от друга; это ведет к тому, что они занимают пространство. Сферу отталкивания, окружающую атомы, Боскович уподобляет сфере действия выстрелов отряда солдат. Атомы, по его учению, не уничтожаемы и не сливаемы, имеют массу, вечны и подвижны под влиянием сил, им присущих. Максвель справедливо называет эту гипотезу «крайнею» между существующими для вещества, но в современных воз[483]зрениях повторяется много сторон учения Босковича, с тем основным различием, что вместо математической точки, снабженной свойствами массы, атомам приписывается телесность, как телесны звезды и планеты, которые можно при рассмотрении некоторых сторон их взаимодействия рассматривать, как математические точки. На современный атомизм, по моему мнению, прежде всего должно смотреть, как на прием или способ, удобоприменимый при изучении весомого вещества природы (рабочую гипотезу). Как геометр, рассуждая о кривых,

представляет их состоящими из совокупности прямых, ибо такой прием дает возможность анализировать кривые, так естествоиспытатель применяет атомное учение прежде всего, как способ анализировать явления природы. Конечно, и ныне, как в древности, как будет и всегда, найдутся люди, меняющие реальность на мечтательность, а потому найдутся и атомисты крайнего направления, но не в их духе должно признавать великие услуги за атомным учением для всего естествознания, которое сочетало, если угодно все производить от древних понятий, учение древних атомистов с учением древних динамистов, а в сущности развилось самобытно.

Дальтон и многие после него различили атомы простых и сложных тел, чем уже явно обозначили различие своего мнения от представления древних. Ныне атомами называют лишь индивидуумы простых тел, неделимые ни физическими, ни химическими силами, а индивидуумы сложных тел, делимые при физических изменениях, называют частицами, которые делимы химическими силами на атомы. Но и атомы простых тел, по мнению многих современных ученых (Крукс, Дж. Томсон, Лорд Кельвин и др., особенно между англичанами), в нек. условиях дробятся на первичные малейшие доли (электроны, лучистая материя, протил и т. п.), что ясно указывает на то, что по мнению современников — атомы — делимы. Но тут мы находимся явно около самой грани современных познаний, а потому считаю долгом посоветовать начинающим — не вдаваться в эту область, ибо тут есть много возможностей, но нет никакой уверенности.

При современном состоянии наук, динамическая ли, или атомическая гипотеза о строении вещества, всякая неизбежно должна допустить в веществе незаметные, невидимые, скрытые от прямого ощущения движения, без которых нельзя понять ни света, ни тепла, ни газового давления, ни большой массы механических, физических и химических данных. Для древнего человека оживотворены движением казались только животные, для нас ныне без самобытного движения немислима ни одна малейшая доля вещества, всякая снабжена живою силою, энергиею в той или другой мере. Таким образом, движение стало понятием, неразрывно связанным с понятием материи, и подготовилась почва к новому возбуждению динамической гипотезы о строении вещества. В самом атомном учении стала утверждаться все с большею силою та обобщающая мысль, по которой мир атомов устроен также, как мир небесных светил, со своими солнцами, планетами и спутниками, одушевленными всегдашнею живою силою движения, образующими частицы, как небесные тела образуют системы, подобные солнечной, и неделимыми лишь относительно, как неделимы планеты солнечной системы, и устойчивыми и прочными, как прочна система мира. Такое представление, не требуя абсолютной неделимости атомов, выражает все то, что может требовать наука от гипотетического представления о строении вещества. Еще ближе к чисто динамическому представлению подходит многократно возрождавшаяся *вихре-*

вая гипотеза строения тел. Декарт первый старался развить ее. Гельмгольц и Томсон (лорд Кельвин) дали ей более полную и современную форму. Применяли ее к физике и химии — многие. Исходною точкою отправления служит при этом понятие о вихревых кольцах (*anneaux tourbillons, vortex*), а их всякий знает в форме колец табачного дыма и можно получить искусственно из дыма, наполняющего картонную коробку с круглым отверстием, если по ее стенке произвести сухой удар. Фосфористый водород, как увидим в гл. 19, вырываясь из воды, всегда в покоем воздухе дает отличные вихревые кольца. В таких кольцах легко заметить [484] постоянное круговое движение около среднего экваториального линейного кольца и заметить прочность, какой обладают кольца при своем перемещении. Эта неизменная масса, снабженная быстрым внутренним движением, уподобляется атому. В среде, лишенной трения, такое кольцо, как показывает теоретическое рассмотрение предмета с механической точки зрения, будет неизменно. Кольца могут группироваться и разъединяться и, будучи делимы, оставаться неразделяемыми на части. Вихревой гипотезе положено в наше время начало, но она не развита, при ней не ясно, хотя и возможно, приложение к объяснению химических явлений, она не уничтожает недоразумения по отношению к пространству, между кольцами находящемуся (как не вполне ясно и то, что находится между атомами и между планетами), и она не дает ответа на вопрос о природе движущегося вещества колец, и потому составляет поныне лишь зародыш гипотетического понятия о строении вещества, вследствие чего мы считаем излишним говорить о ней подробнее.

Однако не только во время Дальтона, но и поныне (конечно и впредь) мысль исследователей природы обращалась часто к вопросу об ограниченности механической делимости вещества и атомисты пытались найти ответ в разнообразнейших сферах природы. Избираю для примера один из испытанных путей, вовсе не относящийся к химии, для того, чтобы показать, сколь тесна связь всех областей естествознания.

Волластон предложил исследование *атмосферы небесных светил*, как способ убеждения в существовании атомов. Если делимость материи бесконечна, то воздух должен распространяться во всем небесном пространстве, как он распространяется всюду на земле при помощи упругости и диффузии. При допущении бесконечной делимости вещества нет и не может быть нигде во вселенной пространства, совершенно лишенного составных частей нашей атмосферы. Если же материя делима только до известного конца, т. е. до атомов, то *могут быть* небесные светила, лишенные атмосферы, и если найдутся такие, то это может служить одним из важных наведений для допущения справедливости атомного учения. Таким светилom, лишенным атмосферы, давно считалась луна, и это обстоятельство, в особенности вследствие близости луны к земле, приводилось, как лучшее доказательство справедливости атомного учения. Доказательство лишается, по видимому (Пуассон), части своей силы, вследствие возможности перехода газо-

образных составных частей нашей атмосферы в твердое и жидкое состояние на огромных высотах от поверхности земли, где существует весьма низкая температура, но ряд исследований (Пулье) показал, что температура небесного пространства сравнительно не очень низка и достижима в наших опытах, а потому нельзя ждать при малом давлении сжижения газов воздуха даже на холодной луне. Поэтому, в отсутствии атмосферы на луне все-таки можно было бы видеть хорошее подтверждение атомного учения, если бы оно не подлежало сомнению. Доказательством отсутствия атмосферы на луне приводится то обстоятельство, что луна в своем самостоятельном движении между звезд, прикрывая звезды, т. е. проходя между глазом и звездой, не представляет на своих краях никаких следов лучепреломления. Изображение звезды не меняет своего места на небе около края луны; следовательно, нет в этом месте на луне атмосферы, способной преломлять лучи света. Таково заключение, по которому признают отсутствие лунной атмосферы. Но это заключение весьма ненадежно и даже находит себе точные опровержения, которыми доказывается существование лунной атмосферы. Вся поверхность луны усеяна множеством гор, имеющих в большей части случаев форму коническую, свойственную вулканам. Вулканический характер лунных гор подтвердился замеченным (октябрь, 1866) на луне изменением формы одной из лунных гор (кратер Линнея). Эти горы должны находиться и на крае лунного диска. Видимые в профиль, они заслоняют друг друга и препятствуют делать наблюдения около лунной поверхности, так что нам приходится наблюдать явления не на поверхности луны, а на вершинах лунных гор, когда мы смотрим на край лунного диска. Эти горы не ниже наших земных, а следовательно на вершинах их лунная атмосфера должна быть чрезвычайно разрежена, если она и имеет заметную для наблюдений плотность около самой лунной поверхности. Зная массу луны, которая в 82 раза меньше массы земли, можно приблизительно определить, что наша атмосфера на поверхности луны должна быть почти в 25 раз реже земной атмосферы: следовательно и около самой поверхности луны преломление света в лунной атмосфере должно быть незначительно, но на вершинах гор оно должно быть ничтожно и должно исчезать в пределах погрешности наблюдений. Поэтому отсутствие преломления света около края диска не может еще говорить про отсутствие атмосферы на луне. Однако есть ряд наблюдений, которые заставляют допускать существование этой атмосферы. Этот ряд наблюдений дан Джоном Гершелем. Вот что пишет он: «Часто замечали при закрытии звезд луною особую оптическую иллюзию: звезда перед исчезанием, казалось, переходила край луны, видима была чрез лунный диск, иногда довольно долго. Я сам наблюдал это явление и для него есть несомненные свидетели. Я отношу это явление к оптическим иллюзиям, но нельзя считать невероятным, что звезда видима на лунном диске чрез глубокие щели, находящиеся на луне». Женилле (Geniller) в Бельгии (1856), следуя мнениям Кассини, Эйлера и др., дал объяснение этому явлению; он считает, что это зависит

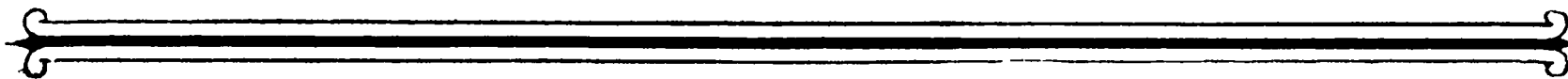
от преломления света в долинах лунных гор, существующих на краях лунного диска. Действительно, хотя эти долины и не представляют (по всей вероятности) формы прямых щелей, но в них может иногда так преломляться свет звезды, что ее изобра[485]жение будет видимо, несмотря на отсутствие прямого пути для прохождения света. Притом он замечает, что плотность лунной атмосферы на ее поверхности должна быть весьма неодинакова в разных ее частях, вследствие большой продолжительности ночей на луне. На темной или неосвещенной части луны, вследствие этих длинных ночей (которые длятся 13 суток), должен быть сильный холод, а потому и более сгущенная атмосфера около поверхности; напротив того, на освещенной части она должна быть гораздо реже. Это различие в температурах разных частей луны объясняет также и отсутствие облаков на видимой части луны, несмотря на присутствие воздуха и водяного пара. Таким образом, нельзя опровергать существование атмосферы на луне, и можно даже считать, что она там существует, и вследствие того допускать, что воздух распространен всюду в небесном пространстве. Существование атмосферы около солнца и планет, судя по астрономическим наблюдениям, можно считать вполне доказанным. На Юпитере и Марсе можно даже различать облачные полосы.

Итак, атомное учение, допускающее лишь конечную механическую делимость, должно быть, до сих пор по крайней мере, принимаемо только, как прием, подобный тому приему, который употребляет математика, когда сплошную кривую линию разбивает на множество прямых линий. Это, если угодно, рабочая гипотеза. В атомах — есть простота представления, но нет уверенности. Необходимо и достоверно для наших дней понятие об индивидуальности частей материи, представляемой химическими элементами. Б. Н. Меншуткин в своей интересной статье (1904 г.): «М. В. Ломоносов как физико-химик» показывает, что Ломоносов в 1742—1744 гг., т. е. за 20 лет ранее Босковича, высказал убеждение в атомном строении веществ и его представления сходны с тем, что ныне признается большинством химиков и физиков, следующим за Дальтоном, которого должно почитать истинным основателем наших атомных представлений, потому что он убедил всех в том, что проще всего допустить материальность атомов, как последних граней физико-химической делимости веществ.

За последние годы явно видна реакция против такого представления и притом с двух сторон. Одни вовсе отрицают вещество, ибо, говорят они, мы знаем только энергию, веществом представляемую (жесткость, сопротивление, вес и т. п.) и, следовательно, вещество есть только энергия. Такое, на мой взгляд, чисто схоластическое представление очень напоминает тот абстракт, по которому ничего не существует кроме «я», потому что все проходит чрез сознание. Полагать можно, что подобные представления, несмотря ни на какую диалектику, удержаться не могут в умах сколько-либо здравых. С другой стороны против атомизма идут поклонники единого «первичного» или всеобщего вещества, при помощи наблюдения «бомбардирования», замечаемого при прохождении элек-

тричества в сильно разряженных газах, признавая необычайно — сравнительно с атомами — малые «электроны», или материальные носители электрических зарядов. При этом или признают сверх электронов обычные атомы, или эти последние считают лишь совокупностью первых и вещество простых тел эволюционной формой их сложения. В таких «электронных» представлениях большую роль играют в начале еще очень неясные «радиоактивные» (доп. 565) явления и учение об «электролитической диссоциации» (доп. 71 и 219), а все опирается на электричество, для которого и поныне нет еще ясного представления уже по тому одному, что самая первичная (в историческом смысле) энергия — тяготения остается со времен Ньютона в состоянии ничем невыясняемом. Конечно, полезно связывать неизвестные вместе, но отсюда до ясного, хотя бы гипотетического представления, подобного атомическому, еще очень далеко. А так как обычные простые тела остаются даже в воображении «энергетиков» и «электроников», не говоря уже об опыте, все же никак не понимаемыми в своей реальной сущности, как не понятны и самостоятельные атомы, то с химической точки зрения оба современных противника атомизма ни в чем не представляют преимущества для их признания. А если смотреть на атомизм, как на схему, помогающую разобраться в очень большой сложности химических явлений, то атомному учению нельзя отказать в его большом значении. Искать еще лучшего, еще более твердого правда, конечно, вполне законно, но отказываться от признаваемого взамен чего-то смутного никак не должно, потому что за атомизмом есть свои заслуги, своя история. Простой же чистый скептицизм есть сумбур и ведет к гибельному резонерству и бездействию, пагубной для отдельных лиц и всяких их совокупностей.

(«Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, стр. 79—81, 481—485)



I

**{РЕФЕРАТЫ СООБЩЕНИЙ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
ОБ ОТКРЫТИИ, РАЗРАБОТКЕ И ПОДТВЕРЖДЕНИИ
ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}**

(1869—1881 гг.)

1i

{РЕФЕРАТЫ СООБЩЕНИЙ, НАПЕЧАТАННЫХ ПОЛНОСТЬЮ}

Реферат сообщения

«О соотношении свойств с атомным весом элементов».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
6-го марта 1869 г.

[35] Н. Меншуткин сообщает от имени *Д. Менделеева* опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве. За отсутствием *Д. Менделеева* обсуждение этого сообщения отложено до следующего заседания.

(ЖРХО, т. I, вып. 2 и 3, 1869, стр. 35)

Реферат сообщения «Об атомном объеме простых тел».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ВТОРОГО ЗАСЕДАНИЯ
ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ II СЪЕЗДА РУССКИХ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ

23 августа 1869 г.

[6] Кроме того *Д. И. Менделеев* сообщил относительно замеченной им периодичности атомных весов элементов и предложенной на основании этого в текущем году (Журнал Русского Химического Общ[7]ества, т. I, стр. 60^o, и его сочинение «Основы химии») системы элементов, что она, 1) основываясь на величине веса их атомов, не только 2) выражает их химическое сходство, но и 3) соответствует разделению элементов на металлы и металлоиды, 4) отвечает^o их атом-

ности, 5) сопоставляет близкие элементы разных групп (например, В, С, Si, Al, Ti), 6) объясняет ту, сходную с гомологиею соответственность элементов, какую указывали многие химики, 7) выделяет водород, как типический элемент, что и признает современная наука, 8) распространеннейшие и взаимно сопровождающие в природе элементы группирует в одно место, 9) показывает недостаточность гипотезы Прута и 10) указывает даже на отношение элементов по взаимному их сродству. Сверху того 11) сличение удельных весов и уд. объемов элементов, принадлежащих разным рядам, показывает до некоторой степени естественность системы и в этом отношении. Так, например, ряд серебра представляет следующие удельные веса:

Атом. веса	Ag = 108	Cd = 112	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128	J = 127
Уд. веса	10,5	8,6	7,3	6,7	6,2	5,0

А потому разработку дальнейших следствий из понятия о периодичности свойств элементов, поставленных в ряд по величине атомного веса, г. Менделеев считает могущею принести важные следствия для знакомства с природою элементарных тел химии.

(Отдельный оттиск протоколов съезда)

Реферат сообщения «О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов».

ВЫПУСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
2-го октября 1869 г.

[213] Д. Менделеев сообщил, что количество кислорода, могущее заключаться в соляных окислах, определяется порядком элементов по величине их {веса} атома, что видно в примере:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Na ₂ O	Mg ₂ O	Al ₂ O ₃	Si ₂ O ₄	P ₂ O ₅	S ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇
	или		или		или	
	MgO		SiO ₂		SO ₃	

(ЖРХО, т. I, вып. 8 и 9, 1869, стр. 213)

Реферат сообщения {«О естественной системе элементов»}.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
3-го декабря 1870 г.

[7] Д. Менделеев сообщает видоизменение прежде предложенной им системы элементов, при котором она удовлетворяет условиям естественной системы. Менделеев указывает место индия, церия, тория и урана в этой системе, и на основании ее определяет свойства некоторых еще неизвестных элементов.

(ЖРХО, т. III, вып. 1, 1871, стр. 7)

Реферат сообщения {«Об атомном весе иттрия»}.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
2-го декабря 1871 г.

[7] Д. Менделеев сообщает, что данный им * атомный вес для иттрия, $Yt=88$, принимая для окиси иттрия формулу Yt_2O_3 ,[©] подтверждается определениями атомного веса иттрия, сделанными Делафонтемом, а также Берлиным, и давшими для иттрия эквивалент около 29.

(ЖРХО, т. IV, вып. 1, 1872, стр. 7)

Реферат сообщения «О применимости периодического закона к церитовым металлам».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
1 марта 1873 г.

[135]... Д. Менделеев сообщил, в ответ на статью Раммельсберга **, о применимости периодического закона к церитовым металлам, причем из анализов Раммельсберга вывел состав соли

* Журнал Русск. Хим. Общ., т. III, стр. 27 [©].

** Berl. Ber., 6, 84.

$\text{Ce}(\text{SO}^4)^2 \cdot 3\text{Am}^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2\text{O}$, подтверждающий предложенное Менделеевым изменение в весе атома церия, а не служащий тому противоречием, как утверждает Раммельсберг.

(ЖРХОиФО, т. V, вып. 4, отд. 1, 1873, стр. 135)

Рефераты двух сообщений {«Об открытии галлия»}

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

4 ноября 1875 г. {первое сообщение}

[337] Д. И. Менделеев обратил внимание Общества на весьма удобный способ, которым Лекок де-Буабодран недавно открыл новый металл галлий и который дает возможность подвергнуть спектральному исследованию малые количества растворов. Открытый металл вероятно есть один из тех (экаалюминий), свойства которых указаны г. Менделеевым в «Хим. Журнале» 1871 г., стр. 47 ^о, на основании замеченной им периодической зависимости между свойствами и весами атомов элементов.

(ЖРХОиФО, т. VII, вып. 9, часть физич., отд. 1, 1875, стр. 337)

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

6 ноября 1875 г. {второе сообщение}

[316] Д. Менделеев обратил внимание на то, что элемент, открытый недавно Лекок де-Буабодраном * и названный им галлием, как по способу открытия (спектром от искр), так и по свойствам, до сих пор наблюдаемым, совпадает с дол[317]женствующим существовать экаалюминием, свойства которого указаны четыре года тому назад ** и выведены Менделеевым на основании периодического закона. Если

* Comptes rendus, 81, 493.

** ЖРХО, 1871, III, 47 ^о.

галлий тождествен с экаалюминием, то он будет иметь атомный вес 68, плотность 5,9; его окись R^2O^3 будет основание более ясное, чем Al^2O^3 и слабейшее ZnO ; он даст квасцы; плотность окиси будет около 5,5

(ЖРХОиФО, т. VII, вып. 9, часть химич., отд. 1, 1875, стр. 316—317)

2i

{РЕФЕРАТЫ СООБЩЕНИЙ, НЕВОСПРОИЗВЕДЕННЫХ ПОЛНОСТЬЮ}

Реферат сообщения

«О законе теплостойкости и о сложности угольной частицы».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

6-го ноября 1869 г.

[216] Д. Менделеев сообщил о *теплостойкости сложных и прос[217]тых тел*. Исходя из того, что тепло поглощается не только для повышения температуры, но и для внутренней и внешней работы, как принимает механическая теория тепла, он показал, что для твердых тел, как и для газов, частное из теплостойкости частицы, деленной на число атомов, тем ближе приближается к пределу 2,4, чем больше число атомов, входящих в частицу. Для твердых тел высший предел для вышеупомянутого частного 6—6,5; он свойствен простым и сложным телам, содержащим 1, 2, 3 атома в частице. Если для углерода это частное, обыкновенно называемое атомною теплостойкостью, мало, то это служит только доказательством сложности углеродной частицы, о чем можно судить и по другим свойствам угля, графита и алмаза и чему подтверждением служит теплостойкость серы, заведомо содержащей в частице, по крайней мере, 6 атомов.

(ЖРХО, т. 1, вып. 8 и 9, 1869, стр. 216—217)

Реферат сообщения
«Об аммиачно-металлических соединениях».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

5-го марта 1870 г.

[91] Д. Менделеев сообщил об аммиачнометаллических соединениях. Сравнение их с солями с кристаллизационной водой дает возможность судить о количестве аммиака в них заключающемся. Так соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответствует ряд медных соединений CuSO_4 с 5NH_3 или $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Замещаемость водою аммиака видна и при сравнении лусокобальтиаковых солей, $\text{Co}_2\text{X}_6 \cdot 12\text{NH}_3$, с розеокобальтиаковыми, $\text{Co}_2\text{X}_6 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также из сделанных исследований над аммиачными соединениями CuSO_4 , NiSO_4 и CoSO_4 . Так $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ во влажном воздухе теряет NH_3 , который замещается H_2O , обратное происходит при действии NH_3 на различные соединения CuSO_4 с водою. Неодинаковая прочность, с которою удерживаются различные пайи NH_3 (точно так же как и пайи кристаллизационной воды), может дать повод к изомерии. Различие в свойствах аммиачнометаллических соединений зависит от природы и степени окисления металла: кобальтиаки и аммиачноплатиновые соединения прочны, так как отвечают окисям, которые скорее имеют кислотный, чем основной характер. Далее М{енделеев} считает распространенное понятие о молекулярных соединениях неверным: он полагает, что так называемые молекулярные соединения ничем существенным, кроме относительной прочности, не отличаются от обыкновенных, так называемых, атомных соединений. Недостатки в изучении первых отражаются и на знакомстве со вторыми, чему содействует господство недостаточных понятий о так называемой атомности элементов.

(ЖРХО, т. II, вып. 4, 1870, стр. 91)

Реферат сообщения
«Об удельном объеме хлористых соединений».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
ПЕРВОГО ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ 3-го СЪЕЗДА
РУССКИХ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ
21 августа 1871 г.

[3] Д. И. Менделеев сообщил о том, что в хлористых соединениях элементов можно ясно видеть доказательство тому, что удельный объем сложного тела не равен сумме удельных объемов составных частей, ибо удельный объем большинства хлористых соединений близок к объему $n \cdot 27$ (удельный объем хлор $\text{Cl} = 27$), если состав соединений есть RCl^n , где R — простое тело, например, удельный объем $\text{TiCl}^4 = 108$.

(Отдельный оттиск протоколов съезда)

Реферат сообщения «О кристаллизационной воде».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
ТРЕТЬЕГО ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ
3-го СЪЕЗДА РУССКИХ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ
24 августа 1871 г. {первое сообщение}

Д. И. Менделеев сообщил о том, что кристаллизационная вода не может быть резко различена от гидратной; присоединение первой, как и второй, подчиняется закону предела и стоит в зависимости с содержанием воды в истинных гидратах. Так, напр., соответственно гидратам $\text{NaH}_3(\text{OH})_4$ и $\text{S}(\text{OH})_6$, в сернонатровой соли содержится $10 \text{H}_2\text{O}$, т. е.



(Отдельный оттиск протоколов съезда)

Реферат выступления
{«Об изоморфизме фтористых соединений»}.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
ТРЕТЬЕГО ЗАСЕДАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ
3-го СЪЕЗДА РУССКИХ ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ

24 августа 1871 г. {второе сообщение}

Д. И. Менделеев указал на наблюдения Мариньяка, по которым в некоторых соединениях атом фтора оказывается изоморфным с одним, а не с половиною (как следует по эквивалентам и атомности) атома кислорода: соединения $R^2WO^2F^4$, R^2NbOF^5 и R^2ZrF^6 изоморфны.

(Отдельный оттиск протоколов съезда)

Реферат сообщения «Надсерная кислота Бертело».

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ Р. Ф. ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

12 ноября 1881 г.

[561] Д. Менделеев обратил внимание на то, что надсерная кислота Бертело, образуясь в условиях происхождения перекисей и сопровождаясь образованием перекиси водорода, представляет реакции и свойства настоящих перекисей, таких, какие дают H, Ba, Na и даже соединяется с H_2O_2 , как BaO_2 . А так как солей с основаниями надсерная кислота не образует, то название кислоты ей дано неправильно. Зависит эта неправильность от обычной схемы в порядке окислов. Предполагается обыкновенно, по примеру марганца, что присоединение кислорода дает сперва основания, потом перекиси и, наконец, ангидриды кислот. Эта схема ведет к смешению понятий и неверному представлению, потому что, как давно известно, MnO_2 , PbO_2 и т. п. характером настоящих перекисей не обладают и дают соли, а потому перекисями и не должны называться. Их лучше называть двуокисями.

КСР = 29

КСР = 29
КСР = 29

$$\begin{aligned} \text{КСР} &= 21 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \\ \text{КСР} &= 37 \quad \text{КСР} = 50 \quad \text{КСР} = 108 \quad \text{КСР} = 108 \\ \text{КСР} &= 55 \quad \text{КСР} = 22 \quad \text{КСР} = 22 \\ \text{КСР} &= 55 \quad \text{КСР} = 55 \quad \text{КСР} = 55 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{КСР} &= 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \\ \text{КСР} &= 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \\ \text{КСР} &= 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \\ \text{КСР} &= 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \quad \text{КСР} = 29 \end{aligned}$$

Фотокопия 15. Автограф таблицы элементов с удельными объемами их хлористых соединений.

Истинные перекиси относятся к типу перекиси водорода, как основания и кислоты относятся к типу воды, и как последние дают воду, так первые образуют перекись водорода. Истинные перекиси суть особые высшие формы соединений элементов. Убеждение в том, что такой взгляд справедлив, доставляют, с одной стороны, голубая высшая степень окисления хрома Cr_2O_7 (Барревилль), которую надо назвать перекисью хрома или перекисью хромила, а с другой, перекись ацетила $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_2$, полученная Броди. Поэтому полученную Бертелло высшую степень окисления серы, S_2O_7 , следует, для выражения ее характера, назвать перекисью серы или перекисью сульфурила. При таком способе воззрения на перекиси должна составиться следующая схема окислов, возможных для элементов: смотря по своей природе, элементы с кислородом дают (не многие образуют сперва безразличные окислы, например азот и углерод) или основания, или [562] кислотные окислы, которые способны давать соли, составлены по типу воды и определяют так называемую атомность элементов или их место и аналогии в системе элементов. И лишь, после образования высшего своего солеобразного окисла, элементы образуют перекиси, типа перекиси водорода. В этом смысле, перекись бария и перекись серы, одинаково с перекисью водорода, обладают особым характером и служат пределом известных ныне кислородных соединений элементов. Нет никакого повода думать, что водород, барий и т. п., соединяясь с дальнейшим количеством кислорода, дадут кислоты, как то можно было бы ждать по господствующей схеме окислов. Перекись серы, не обладая свойствами кислотного окисла, а имея все свойства настоящих перекисей, явно подтверждает вышесказанное и заставляет ожидать для многих элементов своеобразных перекисей.

(ЖРФХО, т. XIII, вып. 9, отд. 1, 1881, стр. 561—562)

Реферат сообщения {«О законе замещений»}.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

2-го декабря 1882 г.

[3] Д. Менделеев сообщает о приложимости третьего закона Ньютона к механическому объяснению химических замещений и, в частности, к выражению строения углеводородов. Признав кроме замены водорода метилом, еще замещение между CH^2 и H^2 и между CH и H^3 , что и требует закон замещений, выведенный из 3-го закона Ньютона, можно не только объяснить, но и предугадать все случаи изомерии, не прибегая к обычным представлениям о связях и атомностях элементов. Так, например, бензол можно понять как нормальный бутан $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3$, или $(\text{CH}^3\text{CH}^2)^2$, в котором произошла симметрически-двукратная замена $\text{H}^3\text{—CH}$ и притом так, что H^2 взяты от CH^3 , и еще H от CH^2 , и получились поэтому лишь группы CH , а потому бензол = $\left(\begin{smallmatrix} \text{CHCH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix}\right)^2$. Этим объясняются бензольные изомеры, образование из ацетилена, случаи присоединения и т. п. отношения, принадлежащие бензолу.

(ЖРФХО, т. XV, 1883, вып. 1, часть химич., отд. 1, стр. 3)

J

{ИЗ РАБОТ, ПОСЛУЖИВШИХ ПОДГОТОВКОЙ К ОТКРЫТИЮ
ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}

(1855—1861 гг.)

1j

{ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ}

Таблицы элементов и их соединений из диссертации
«Изоморфизм в связи с другими отношениями
кристаллической формы к составу»

(1855—1856 гг.)

[271] СПИСОК КЛАССИЧЕСКИХ ИЗОМОРФОВ, КАК ИСКУССТВЕННЫХ,
ТАК И ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В ПРИРОДЕ. ☉

*Правильной системы **

1. C (алмаз), P**, K, Na, Ti, Cd, Pb, Fe, Ca, Mg, Au, Pt,
Pl, Ir, Sn, Zn.

2. ZnS, PbS, PbSe, AgS, NiS + 2FeS (Pb, Cu, U).

3. KCl, NaCl, AmCl, MgCl, KJ, NaJ, ZnJ, NaBr, KF, NaF,
CaF, KCy, NaCy, AmCy.

4. Cu, CuS, CuCl.***

[272] 5. As, Sb.

* Правильная система (das reguläre Syst.) по Вейсу, Дюффренуа, Густаву Розе, Кокшарову; тессулярная (tessularisches) по Вернеру, Моосу и Гайдинггеру; тессеральная (tesserales System) по Науману; октаэдрическая (Système octaédrique) по Миллеру и Сенармону; в руководстве Соколова тела этой системы названы телами с первообразной формой правильного октаэдра или куба; по Гаусману равномерная (isometrisches или trimetrisch-orthoedrisch-isometrisches System).

** Перегоняя мышьяк при высокой температуре, Густав Розе получил его в кристаллах правильной системы (Pogg. Ann. LXXVI, 77).

*** Примечательный изоморфизм этих соединений показан Митчерлихом (Liebig's Ann. XXXVI, 173), из него виден изоморфизм O, S и Cl.

6. Минералы и искусственные соединения по формуле шпинели $\dot{R} \ddot{R}$, где $\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Zn}$, даже $\dot{Ba}, \dot{Ce}, \dot{Gl}, \dot{Mn}, \dot{Co}, \dot{Ca}$,^o как показал Эбельмен, и $\ddot{R} = \ddot{Al}, \ddot{Fe}, \ddot{Cr}$.

7. $\dot{Ba}\ddot{N}, \dot{Sr}\ddot{N}, \dot{Pb}\ddot{N}$.

8. $KCl, PtCl^2; KCl, IrCl^2; KCl, OsCl^2; AmCl, PtCl^2; AmCl, IrCl^2$.

9. Квасцы $\dot{R}\ddot{S} + \ddot{R}\ddot{S}^3 + 24\dot{H}$, где $\dot{R} = \dot{K}, \dot{Na}, \dot{Am}, \dot{Li}$ и $\ddot{R} = \ddot{Al}, \ddot{Fe}, \ddot{Cr}, \ddot{Mn}$.

10. Гранаты $\dot{R}^3\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}$, где $\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}$ и $\ddot{R} = \ddot{Al}, \ddot{Fe}, \ddot{Cr}$ (хромовый гранат, Chromgranat или уваровит, по разложению Коммонена).

Квадратной системы *

11. $\dot{Ti}$ (рутил), $\dot{Sn}$ (оловянный камень).

12. $\dot{Ca}\ddot{W}, \dot{Pb}\ddot{W}, \dot{Pb}\ddot{Mo}, \dot{Pb}\ddot{Cr}$.

13. $\dot{Ni}\ddot{S} + 7\dot{H}; \dot{Ni}\ddot{Se} + 7\dot{H}, \dot{Zn}\ddot{Se} + 7\dot{H}$.

14. $\dot{K}\ddot{P} + 2\dot{H}, \dot{K}\ddot{As} + 2\dot{H}; \dot{Am}\ddot{P} + 2\dot{H}; \dot{Am}\ddot{As} + 2\dot{H}$.

[273] 15. $(2NH_3 + \dot{Ag})\ddot{R}$, где $\ddot{R} = \ddot{S}, \ddot{Se}, \ddot{Cr}$.

16. $(\dot{Cu} + \ddot{U})\ddot{P} + 8\dot{H}, (\dot{Ca} + \ddot{U})\ddot{P} + 8\dot{H}$.

Гексагональной системы **

17. $As, Sb, Bi, Te, Os, Ir, Pl$.

18. $\ddot{Al}, \ddot{Fe}, \ddot{Cr}$.

19. $3AgS + AsS_3; 3AgS + SbS_3$ (красная серебряная руда).

* Квадратная или тетрагональная система (Tetragonalsystem) Наумана, Брейтгаупта, Кокшарова, Соколова; дву- и одноосная (zwei- und ein-axiges Syst.) или четырехчленная (viergliedriges) по Вейсу, Густаву Розе и Раммельсбергу, пирамидальная система Мооса, Миллера и Сенармона, однодвумерная (monodimetrisch или trimetrisch-orthoedrisch-monodimetrisches) по Гаусману; с основной формой — прямой квадратной призмой по Соколову и Дюфренуа; также прямой октаэдр с квадратным основанием (octoedre droit à base carrée) по Дюфренуа.

** Гексагональная (Hexagonalsystem) или шестиугольная система по Науману, Брейтгаупту и Кокшарову; трех- и одноосная (drei- und ein-axig) по берлинским кристаллографам: Вейсу, Густаву Розе, Митчерлиху, Л. Гмелину, Раммельсбергу и другим; шести-членная (sechsgliedriges Syst.) по

20. $\dot{R}\ddot{C}$ шпаты, где $\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}, \dot{Zn}$.
 21. $\dot{Na}\ddot{N}, \dot{K}\ddot{N}$.
 22. $CaCl + 3\dot{Ca}^3\ddot{P}$ (апатит), $PbCl + 3\dot{Pb}^3\ddot{P}$, $PbCl + 3\dot{Pb}^3\ddot{As}$ (зеленая свинцовая руда).

*Ромбической системы **

23. S, J (?).
 24. $\ddot{As}, \ddot{Sb}$.
 [274] 25. $\dot{Ti}$ (брукит, Brookit),[⊙] $\dot{Sn}^{**}$.
 26. SbS^3, AsS^3 .
 27. Изоморфы аррагонита $\dot{R}\ddot{C}$, где $\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Ba}, \dot{Sr}, \dot{Pb}, \dot{Mg}^{***}, \dot{Fe}$.
 28. $\dot{K}\ddot{N}, \dot{Na}\ddot{N}$.
 29. $\dot{Ba}\ddot{S}, \dot{Se}\ddot{S}, \dot{Pb}\ddot{S}$.
 30. $\dot{K}\ddot{Cl}, \dot{K}\ddot{Mn}, \dot{Am}\ddot{Cl}$.
 31. $\dot{Na}\ddot{S}, \dot{Ag}\ddot{S}$.
 32. $\dot{K}\ddot{S}, \dot{K}\ddot{Se}, \dot{K}\ddot{Cr}, \dot{K}\ddot{Mo}$.
 33. $\dot{R}\ddot{S} + 7\dot{H}$, где $\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Zn}, \dot{Ni}; \dot{Mg}\ddot{Se} + 7\dot{H}, \dot{Zn}\ddot{Se} + 7\dot{H}$.

Раммельсбергу; ромбоэдрическая (romboedrisches) по Моосу, Миллеру, Дюфренуа, Вейсу, Гайдингеру и Соколову; четырехмерная, однотрехмерная (tetrametrisch-mono-trimétrisches) по Гаусману; шестигранная по Соколову.

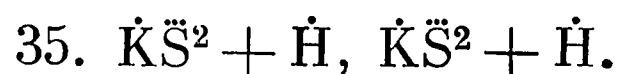
* Ромбическая (rombisches) система по Науману и Кокшарову; одно- и одноосная (ein- und ein-axig), дву- и двучленная (zwei- und zweigliedrig) по берлинским кристаллографам; двучленная (zweigliedrig) по Раммельсбергу; прямо типическая (orthotypes) по Моосу, Гайдин[274]геру и Миллеру (Miller); голоэдрически-ромбическая (holoedrisch-rombisch) по Брейтгаупту; равномерная (anisometrisches или trimétrisch-orthoedrisch-anisometrisches System) по Гаусману; ромбоидальная или с основной формой прямой прямоугольной призмой в руководстве Соколова и Дюфренуа; прямой октаэдр с ромбическим основанием (octaèdre droit à base rombe) по Дюфренуа; также равнонаклонная (isoklinisch).

** Хорошо получился окисл олова в форме брукита, пропуская пары $SnCl_2$ и воды чрез накалившую фарфоровую трубку (Compt. Rend. XIX, 227).

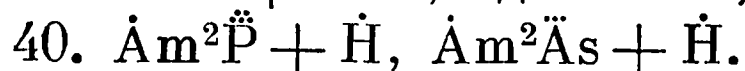
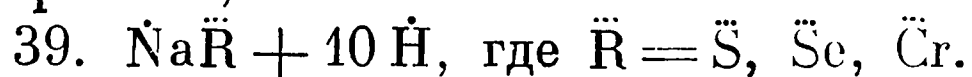
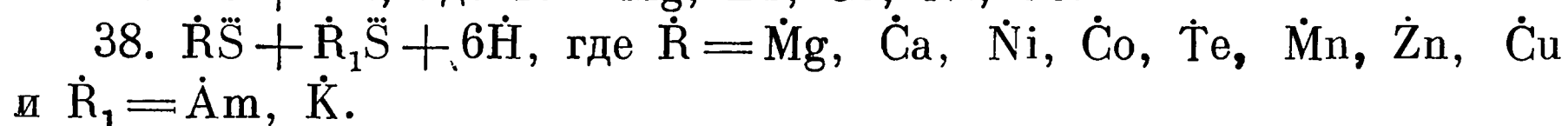
*** $\dot{Mg}\ddot{C}$ получается в аррагонитовой форме при нагревании раствора кислой углекислой магнезии $\dot{Mg}\ddot{C}^n$, причем выделяется осадок $\dot{Mg}\ddot{C}$, и углекислота улетучивается. Berzelius Jahresbericht, XVIII, 184.



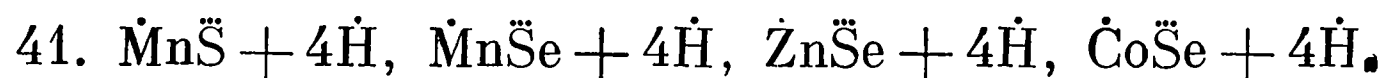
*Моноклиноэдрической системы **



[275] 36. $\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{S}} + 2\dot{\text{H}}, \dot{\text{Ca}}\ddot{\text{Se}} + 2\dot{\text{H}}, \dot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}} + 2\dot{\text{H}}$ по наблюдениям Грэма (Graham).



*Триклиноэдрической системы ***



* Моноклиноэдрическая (monoklinoedrisches Syst.), [275] т. е. однажды наклонная система по Науману; дву- и одночленная (2 и 1 gliedriges Syst. по обозначению берлинских кристаллографов; полупрямотипно призматическая (prismatisch-hemiorthype) или полупризматическая (hemiprismatisches) по Моосу: косвенно-призматическая система (Système prismatique oblique) по Миллеру и Сенармону; гемиедрически-ромбическая (hemiedrisch-rombisches) по Брейтгаупту; трехмерная клиноэдрическая (trimetrisch-klinoedrisches Syst.) вместе с дву- и триклиноэдрическими системами по Гаусману; авгитовая (augitisches) по Гайдинггеру; одноклиномерная по Кокшарову: косвенно-ромбоидальная или с основною формою косвенной прямоугольной призмой в руководстве Соколова; также косоромбическая (klinorombisches, romboidal oblique) непрямотипическая (anorthotypes Syst.).

** Триклиноэдрическая (triklinoedrisches System), т. е. трижды-наклонная по Науману; одно- и одночленная (ein- und ein-gliedrig) по Вейсу и Густаву Розе: одночленная (eingliedrig) по Раммельсбергу; непрямотипическая призматическая (prismatisch-anorthotype) по Моосу; непрямотипическая (anortisches) по Гайдинггеру; косвенно-призматическая не[276]симметрическая (Système prismatique oblique non symétrique) по Миллеру, Дюфренуа и Сенармону; тетартоэдрически-ромбическая (tetartoedrisch-rombisches), т. е. ромбическая с тетартоэдрическим видоизменением по Брейтгаупту; подобно тому, как Моос считал ее ромбической с тетартопризматическими комбинациями (prismatisch. S. mit tetartoprismatischen Combinationen); триклино-

[276] 42. $\text{CuS} + 5\text{H}$, $\text{CuSe} + 5\text{H}$, $\text{MnSe} + 5\text{H}$.*

[278] {РАСПОЛОЖЕНИЕ ПРОСТЫХ ТЕЛ В ГРУППАХ
НА ОСНОВЕ ИЗОМОРФНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПО ГРЕМУ} ☉

1. S, Se, Te и O.
2. Mg, Ca, Mn, Fe, Ur, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, H, Cr, Va, Al, Be, Zr, Yt, Er.
3. Ba, Sr, Pb.
4. Ka, Na, Am.
5. Cl, Br, F, Cy.
6. N, P, As, ** Sb, Bi.
7. Sn, Ti.
8. Ag, Au.
9. Pt, Pl, Ir, Os.
10. W, Mo.
11. C, B, Si.

мерная по Кокшарову; косвенно-косоугольная в руководстве Соколова; также клиноромбоидальная (*klinoromboidisches*) и полу-непрямо-типическая (*hemianorthotypes*).

* Эти примеры, найденные Митчерлихом, Берцелиусом, Франкенгеймом, Шерером, Велером и другими, заимствованы из: *L. Gmelin*, Handbuch d. Chemie, 4 издание, 1843 года, том I, 82; *Th. Scheerer*, Isomorphismus; *Liebig—Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch d. Chem.*, IV, 1849, 194 и *C. F. Rammelsberg*, Lehrbuch d. Kristallkunde, 1852, 180—197; *Graham—Otto's*, Lehrbuch der Chemie, I, 1844, 609—650; *Naumann*, Elemente der Mineralogie 1852 и *C. F. Rammelsberg*, Handwörterbuch des chemischen. Teils der Mineralogie, I и II (1841), Supplement 1843, II 1845, III 1847, IV 1849 и V 1853. Эти сочинения и руководства служили также во многих других статьях этого труда главными руководствами. ☉

** Обыкновенно принимают, что мышьяк прямо изоморфен сере, но Густав Розе прекрасно доказывает противное (*Pogg. Ann.* LXXVI, 75, *L'Institut* 1849, 166). Хотя Розе в своей системе снова принимает этот изоморфизм и приводит параллель между кобальтовым блеском, мышьяковистым колчеданом и никкелевым блеском с *spreis cobalt*, с мышьяковистым никкелем и марказитом, однако невозможно принимать прочного изоморфизма S и As, но должно считать, как мы скоро увидим, два пая серы изоморфными одному пая мышьяка. ☉

[285]

ТАБЛИЦА I

ДЛЯ ПОКАЗАНИЯ ОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ИЗОМОРФИЗМОМ
И УДЕЛЬНЫМИ ОБЪЕМАМИ $\odot$

			пав	У. В.	У. Об.
	Алмаз	C	75	3,33	23
[286]	{ Железо	Fe	355	7,84	45
	{ Хром	Cr	335	7,01	47
	{ Кобальт	Co	369	8,51	43
	{ Никкель	Ni	370	8,82	42
	{ Медь	Cu	396	8,95	44
	{ Марганец*	Mn	345	8,01	43
	{ Иридий	Ir	1232	21,80	57
	{ Палладий	Pl	665	11,80	96
	{ Платина	Pt	1232	21,53	57
	{ Титан	Ti	302	5,33	56
	{ Цинк	Zn	406	6,92	59
	{ Молибден	Mo	576	8,68	66
	{ Вольфрам	W	1188	1,37	68
	Золото	Au	1229	19,34	64
	Кадмий	Cd	697	8,69	80
	Магний	Mg	153	1,74	88
	{ Сера	S	200	2,05**	99,5
	{ Селен	Se	495	4,80	103
	Свинец	Pb	1295	11,39	114
	{ Осмий	Os	1244	10,0	124
	{ Теллур	Te	802	6,25	128
	{ Серебро	Ag	1350	10,57	128

* Тела, соединенные под одну скобку, представляют полный изоморфизм.

** Уд. В. моноклинической серы 1,957 и потому У. Об. 102,2.

ТАБЛИЦА I (продолжение)

			пай	У. В.	У. Об.
[287]	Висмут	Bi	1330	9,80	136
	Мышьяк	As	939	5,63	167
	Сурьма $\odot$	Sb	1613	6,72	240
	Фосфор	P	400	1,84	218*
$\odot$	Натрий	Na	288	0,97	287
	Калий	Ka	489	0,86	569
	Рутил	Ti	502	4,2	120
	Оловянный камень	Sn	930	6,9	135
	Окись сурьмы	Šb	1912	5,77	331
	Мышьяковистая кислота	Äs	1240	3,73	332
	Железный блеск	Fe	1001	5,24	191
	Корунд	Al	642	3,54	184
	Окись хрома (Велер) **	Er	958	5,21	184
	Марганцевая обманка	MnS	545	3,92	139
	Цинковая обманка	ZnS	607	4,01	151
	Селенистый свинец	PbSe	1789	8,50	210
	Свинцовый блеск	PbS	1494	7,40	202
	Серебряный блеск	AgS	1550	7,21	215
	Аврипигмент	AsS ³	1529	3,42	450
	Сурьмяный блеск	SbS ³	2213	4,69	478
[288]	Хлористое серебро	AgCl	1793	5,5	326
	Хлористый натрий	NaCl	733	2,22	330

* Обыкновенного фосфора удельн. вес = 1,84 по Шреттеру, а красного = 2,11 и сего У. Об. = 190.

** По Эбельмену как изоморфная окись глиция.

ТАБЛИЦА I (продолжение)

		пай	У. В.	У. Об.
⊙ {	Бромистое серебро	AgBr	2207	5,9
	Нашатырь	AmCl	608	1,55
	Хлористый калий	KCl	932	1,99
	Иодистый калий	KJ	2075	3,05
{	Шпинель	MgÄl	895	3,55
	Хромистый железняк	FeCr	1079	4,42
	Гагнит	ZnÄl	1148	4,23*
	Магнитный железняк**	FeFe	1451	5,09
{	Цинковый шпат	ZnC	781	4,44
	Пистомезит (Фричи)	2Fe3MgC	607	3,4
	Горькоземистый шпат	MgC	528	2,956
	Мезитин шпат	MgFeC	626	3,356
	Железный шпат	FeC	725	3,801
	Горький шпат	MgCaC	577	2,884
	Марганцовый шпат	MnC	720	3,571
	Известковый шпат	CaC	626	2,735
[289] {	Аррагонит	CaC	626	2,968
	Стронцианит	SrC	923	3,615
	Белаясвинцовая руда	PbC	1670	6,457
	Витерит	BaC	1232	4,301
⊙ {	Калистая селитра	KN	1264	2,13
	Натристая селитра	NaN	1065	2,26
{	Желтая свинцовая руда	PbMo	2270	6,6
	Шелевая свинцовая руда	PbW	2883	8,0
	Шелит	CaW	1839	6,1

* Эбельмен получил искусственно. Annales Ch. et Phys. XXXIII; Journ. für prakt. Ch. LIV, 146. Его гагнит имел удельный вес = 4,58 при 10°5 Ц.

** И многие искусственные, полученные Эбельменом [289] MnCr₂ (У. Об. = 287, ZnCr (275), MgCr (273), FeCr (283), ZnFe (283).

ТАБЛИЦА I (продолжение)

		пай	У. В.	У. Об.	
{	Целестин	$\text{Sr}\ddot{\text{S}}$	1148	3,82	299
	Свинцовый купорос	$\text{Pb}\ddot{\text{S}}$	1895	6,23	304
	Тяжелый шпат	$\text{Ba}\ddot{\text{S}}$	1456	4,51	322
	Азотнокислая окись стронция	$\text{Sr}\ddot{\text{N}}$	1324	2,84	466
	Азотнокислая окись свинца	$\text{Pb}\ddot{\text{N}}$	2071	4,40	472
	Азотнокислый барит	$\text{Ba}\ddot{\text{N}}$	1634	3,20	501
	Диопсид (авгит)	$\overline{\text{MgCa}^3\text{Si}^2}$	2251	3,116	722
	Гиперстен	$\overline{\text{MgFe}^3\text{Si}^2}$	2121	3,389	623
	Геденбергит	$\overline{\text{FeCa}^2\text{Si}^2}$	2278	3,582	637
	Сурьмяная серебр. обманка	$3\text{AgS}, \text{SbS}^3$	6860	5,80	1183
	Мышьяковистая серебр. обманка	3AgSAsS^3	6186	5,35	1115
	Фтористый апатит	$\text{CaF} + 3\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$	6320	3,20	1975
	Хлористый апатит	$\text{CaCl} + 3\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$	6529	3,225	2027
	Пироморфит	$\text{PbCl} + 3\text{Pb}^3\ddot{\text{P}}$	16669	7,025	2373
	Миметезит	$\text{PbCl} + 3\text{Pb}^3\ddot{\text{As}}$	18313	7,204	2542
	Цинковый купорос	$\text{Zn}\ddot{\text{S}} + 7\text{H}$	1793	2,036	886
	Горькая соль	$\text{Mg}\ddot{\text{S}} + 7\text{H}$	1540	1,751	879
	Медный купорос	$\text{Cu}\ddot{\text{S}} + 5\text{H}$	1567	2,25	696
	Марганцевый купорос	$\text{Mn}\ddot{\text{S}} + 5\text{H}$	1517	2,08	729
{	Хромовые квасцы	$\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Cr}}\ddot{\text{S}}^3 + 24\text{H}$	6274	1,848	3395
	Поташные квасцы	$\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 24\text{H}$	5931	1,724	3438
	Аммиачные квасцы	$\text{Am}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 24\text{H}$	5667	1,626	3546
	Железно-аммиачные квасцы	$\text{Am}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}^3 + 24\text{H}$	6026	1,712	3519

[296]

ТАБЛИЦА II

ДЛЯ ПОКАЗАНИЯ СОГЛАСОВАНИЯ, СУЩЕСТВУЮЩЕГО МЕЖДУ РАЗНОСТИЮ
УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ И РАЗНОСТИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ

У. Об. Кристаллическая форма

{	Свинцовый рос	PbS	304	∞ P 103°43'	$\ddot{P}$ ∞ 75°35'
	Тяжелый шпат	BaS	322	∞ P 101°42'	$\ddot{P}$ ∞ 74°35'
	Целестин	SrS	299	∞ P 104° —	$\ddot{P}$ ∞ 75°40'
	Корунд	Al	184		R 86°4'
{	Железный блеск	Fe	191		R 86°
	Пироморфит	PbCl + 3Pb ³ P	2373		P 80°44'
	Миметезит	PbCl + 3Pb ³ As	2543		P 81°47'
	Апатит	CaCl + 3Ca ³ P	2027		P 80°20'
{	Апатит	CaF + 3Ca ³ P	1975		P 80°37' *
	Цинковый шпат	ZnC	176	Ось a = 0,80708	R 107°40'
	Горькоземистый шпат	MgC	181	a = 0,81165	R 107°25'
	Мезетин шпат	FeMgC	186	a = 0,81498	R 107°14'

*. По замечанию Кокшарова (материалы для минералогии России I, 331) форма хлор- и фтор- апатитов различается, даже тогда, когда примесь хлора очень мала, на несколько минут, особенно в наклонении пинакоида к пирамиде.

Т А Б Л И Ц А II (продолжение)

	у. Об.	Кристаллическая форма
Пистомезит	178	$a = 0,81502 \text{ R } 107^{\circ}13'$
Железный шпат	189	$a = 0,81926 \text{ R } 107^{\circ}0'$
Марганцевый шпат	202	$a = 0,82182 \text{ R } 106^{\circ}51'^*$
Горький шпат	200	$a = 0,83312 \text{ R } 106^{\circ}15'^{**}$
Известковый шпат	229	$a = 0,85440 \text{ R } 105^{\circ}5'$
[298] { Сурьмян. кр. сер. руда	1183	$\text{R } 108^{\circ}18'$
Мышьяк. кр. сер. руда	1115	$\text{R } 107^{\circ}48'$
{ Рутил	120	$\text{P } 84^{\circ}40' \text{ P } \infty 65^{\circ}34'$
{ Оловянный камень	135	$\text{P } 87^{\circ}5' \text{ P } \infty 67^{\circ}50'$
{ Хромовок. кали	—	$\infty \text{ P } 111^{\circ}10'$
{ Сернокисл. кали	414	$\infty \text{ P } 112^{\circ}22'$

* $107^{\circ}20'$ по Бертье, а $\text{Mg}\ddot{\text{C}}$ по Маршану и Шереру $108^{\circ}28'$.

** Раммельсберг, и еще прежде его Бедан, замечает, что формула и угол этого шпата стоит в середине между известковым и горькоземистым шпатами, $\frac{107^{\circ}25' + 105^{\circ}5'}{2} = 106^{\circ}15'$. Заметим, что у. Об. находится в таком же отношении $\frac{181 + 229}{2} = 205$, что очень близко к 200. При этом в определении удельных весов легко могла вкрасться маленькая ошибка.

[303]

Т А Б

ПРИМЕРЫ ГО

Пай У. В.

{	Гринокит	CdS	689	4,85
	Иодистое серебро	AgI	2936	5,50
	Глауберит	$\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Ca}\ddot{\text{S}}$	1741	2,7
{	Авгит	$\text{R}^3\ddot{\text{Si}}^2$	—	—
	Сода	$\text{Na}\ddot{\text{C}} + 10\dot{\text{H}}$	1790	1,45
	Глауберова соль	$\text{Na}\ddot{\text{S}} + 10\dot{\text{H}}$	2015	1,52
	Бура	$\text{Na}\ddot{\text{B}}^2 + 10\dot{\text{H}}$	2387	1,69
{	Аррагонит	$\text{Ca}\ddot{\text{C}}$	626	2,97
	Селитра	$\text{K}\ddot{\text{N}}$	1246	2,13
	Бурнонит	$3(\text{Cu}, 2\text{Pb})\text{SbS}^3$	6494	5,8
{	Известковый шпат	$\text{Ca}\ddot{\text{C}}$	626	2,735
	Кубическая се- литра	$\text{Na}\ddot{\text{N}}$	1065	2,26
	Калистая селитра*	$\text{K}\ddot{\text{N}}$	1264	2,13 (?)
	Красная серебр. руда	$3\text{AgS}, \text{SbS}^3$	6860	5,80
{	Браунит	$\ddot{\text{Mn}}$	990	4,8
	Медный колчедан	CuS, FeS^3	2293	4,2
{	Тяжелый шпат	$\text{Ba}\ddot{\text{S}}$	1436	4,51
	Марганцовокислое кали	$\text{K}\ddot{\text{Mn}}$	—	—
	Хлорнокислое ка- ли	$\text{K}\ddot{\text{Cl}}$	—	—

* Frankenheim, Pogg. Ann. XL, 447.

** Ряд гомеоморфов можно видеть в Sillim. Amer. Jour. (2) XVII, 210. Сходство их форм доказал Дана; например, брауниту гомеоморфны: ромеин $(\text{R}^3\ddot{\text{Sb}})\ddot{\text{Sb}}$, идокраз $(\text{R}^3\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}})$, церазин $(\text{PbCl} + \text{Pb}\ddot{\text{C}})$ и хиалит $(3\text{NaF} + 2\text{Al}^2\text{F}^3)$.

ЛИЦА III

МЕОМОРФИЗМА $\odot$

У. Об.

Характер кристаллографический

144	Ось $a = 0,81438$, $pb^{1/2} 104^\circ 52'$, $mb^{1/2} 155^\circ 10'$, $pm 90^\circ$
534	Ось $a = 0,81438$, $pb^{1/2} 105^\circ$, $mb^{1/2} 152^\circ$, $pm 90^\circ$
645	МОНОКЛИН. $C = 68^\circ 16'$, $R 116^\circ$, $\infty R 83^\circ 20'$
654	(т. I) $C = 74^\circ$ $\infty P 87^\circ 6'$, $P 120^\circ 29'$
1241	$C = 57^\circ 40'$ $\infty P 79^\circ 41'$
1326	$C = 72^\circ 15'$ $P 93^\circ 12'$, $\infty P 86^\circ 31'$
1412	$C = 73^\circ 30'$ $P 120^\circ$ $\infty P 87^\circ$
212	$\infty P 116^\circ 16'$ $\check{P} \infty 108^\circ 27'$
593	$\infty P 119^\circ$, $\check{P} \infty 110^\circ$
1119	$\infty P 93^\circ 40'$ $\check{P} \infty 96^\circ 31'$
229	$R 105^\circ 5'$
470	$R 106^\circ 30'$
593	$R 106^\circ 36'$
1183	$R 108^\circ 18'$
206	} квадратной системы
546	
322	} ромбической системы
—	
—	

			Пай	У. В.
[304]	Сернокислое кали	$\dot{\text{K}}\ddot{\text{S}}$	1089	2,6
	Марганцовисто- кислое кали	$\dot{\text{K}}\ddot{\text{Mn}}$	—	—
	Маскагнит	$\overline{\text{H}^4\text{N}\ddot{\text{S}}} + \dot{\text{H}}$	937	1,7
	Сернокислый натр	$\dot{\text{Na}}\ddot{\text{S}}$	—	—
	Марганцовокис- лый барит	$\dot{\text{Ba}}\ddot{\text{Mn}}$	—	—
	Сурьмяный блеск	SbS^3	2213	4,63
	Горькая соль	$\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{S}} + 7\dot{\text{H}}$	1540	1,7
	Сера	S	200	1,957
	Кислое сернокис- лое кали	$\dot{\text{K}}\dot{\text{H}}\ddot{\text{S}}^2$	—	—
	Полевой шпат	$\dot{\text{K}}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}^3$	3543	2,55
	Свинцовый блеск	PbS	1494	7,40
	Полусернистая медь	CuS	992	5,6 (?)
	Серебряный блеск	AgS	1550	7,21
	Купроплумбит	$\text{CuS} + 2\text{PbS}$	3980	6,42
	Железный колче- дан	FeS^2	750	5,0
	Осмистый иридий	IrOS	2477	19,43
	Магнитный колче- дан	$6\text{FeS} + \text{FeS}^2$	4050	4,55
	Медный блеск	CuS	992	5,6
	Серебряно-медный блеск	$\text{CuS} + \text{AgS}$	2542	6,25
	Корунд	$\ddot{\text{Al}}$	642	3,54

ТАБЛИЦА III (продолжение)

У. Об.	Характер кристаллографический
419	ромбической ∞ Р 120°24'
—	—
551	ромб. ∞ Р 107°40'
—	} ромбической системы
—	
478	ромбическ. ∞ Р 90°45'
906	ромбическ. ∞ Р 90°38'
102	} моноклиноэдрической системы
—	
1389	
202	} правильной системы
177	
215	
620	
150	
128	гексагональной Р. 124°
890	— Р. 127°
177	} совершенно изоморфны
407	
184	Р 86°4'

		Пай	У. В.	
{	Ильменит	$\text{Fe}\ddot{\text{Ti}}$	592	4,68
	Титанистое же-			
	лезо*	$\ddot{\text{Ti}}3\ddot{\text{Fe}}$	3906	4,93
	Титанистое же-			
	лезо	$\ddot{\text{Ti}}6\ddot{\text{Fe}}$	6908	4,78
{	Красный железняк	$\ddot{\text{Fe}}$	1001	5,24
{	Вивианит	$\text{Fe}^3\ddot{\text{P}} + 8\dot{\text{H}}$	3143	2,65
	Кобальтовые			
	цветы	$\dot{\text{Co}}^3\ddot{\text{As}} + 6\dot{\text{H}}$	3532	2,95
[305] {	$\ddot{\text{R}}^2\ddot{\text{Si}}$		1981	3,74
{	$\ddot{\text{R}}^3\ddot{\text{Si}}^2$	по определению Раммельсберга	2277	3,66
{	$\ddot{\text{R}}^3\ddot{\text{Si}}^4$		5819	3,55
{	$\dot{\text{R}}^3\ddot{\text{Si}}^2 + 3\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}$	различные виды тур- малина, по опре- делению Раммельс- берга (Pogg. Ann., т. 81, стр. 32).	5473—5553	3,05
	$\dot{\text{R}}^3\ddot{\text{Si}}^2 + 4\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}$		6747—7076	3,1
	$\dot{\text{R}}^3\ddot{\text{Si}}^2 + 6\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}$		9437—9752	3,2
	$\dot{\text{R}}\ddot{\text{Si}} + 3\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}$		4488—4675	3,08
	$\dot{\text{R}}\ddot{\text{Si}} + 4\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}$		5607—5639	3,04
{	Железный колче-			
	дан	FeS^2	750	5,0
{	Speiskobalt	CoAs	1308	6,6
{	Мышьяков. колче-			
	дан	$\text{FeS}^2 + \text{FeAs}$	2039	6,1
	Марказит	FeS^2	750	4,7
{	Сернистый никкель	NiS	570	5,4
	Купферниккель	Ni^2As	1679	7,2

* Титанистое железо содержит вообще $x\ddot{\text{Ti}} + y\ddot{\text{Fe}}$. Если x и $y = 1$, то получится $\ddot{\text{Ti}} + \ddot{\text{Fe}}$, что равно $\ddot{\text{FeTi}}$.

ТАБЛИЦА III (продолжение)

У. Об.	Характер кристаллографический
203	} R от $85^{\circ}40'$ до $86^{\circ}10'$
799	
1445	
191	R 86°
1185	моноклиноэдрич. R $119^{\circ}4'$
1197	» R $118^{\circ}23'$
530	} формы ставролитов
895	
1639	
1808	} совершенно одноформенные, т. е. ромбоэдр их имеет конечные углы всегда $133^{\circ}26'$
2217	
3013	
1464	
1850	
150	} правильной системы
198	
334	} ромбическая ∞ R $111^{\circ}50'$ $\bar{P} \infty 53^{\circ}22'$ ∞ R $106^{\circ}36'$ $\bar{P} \infty 64^{\circ}$
159	
105	} гексагональной системы
233	

		Пай	У. В.	
{	Фенакит*	$\ddot{\text{Be}}\ddot{\text{Si}}$	941	3,00
	Виллемит	$\dot{\text{Zn}}^3\ddot{\text{Si}}$	2098	4,15
{	Эвклаз	$(\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Be}})^4\ddot{\text{Si}}^3$	3855	3,05
	Датолит	$\dot{\text{Ca}}^3\ddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{B}} + 3\dot{\text{H}}\ddot{\text{Si}}$	6046	3,0
{	Берилл	$(\ddot{\text{Be}} + \ddot{\text{Al}})\ddot{\text{Si}}^2$	1411	2,70
	Пиросмалит	—	—	3,1
	Эвдиалит	$\dot{\text{Zr}}^3\ddot{\text{Si}}^2 + 2\dot{\text{R}}^3\ddot{\text{Si}}^2$	7114	2,9
	Диоптаз	$\dot{\text{Cu}}^3\ddot{\text{Si}}^2 + 3\dot{\text{H}}$	2978	3,3
[306] {	Киноварь	HgS	1450	8,1
	Кварц	$\ddot{\text{Si}}$	577	2,7
	Сузаннит	$\dot{\text{Pb}}\ddot{\text{S}} + 3\dot{\text{Pb}}\ddot{\text{C}}$	6905	6,55**
	Магнитный колчедан	$6\text{FeS} + \text{FeS}^2$	4050	4,55
{	Гринокит	CdS	689	4,85
	Сернистый никкель	NiS	570	5,4
	Купферниккель	$\text{Ni}^2\text{As}^\ominus$	1679	7,2
	Нефелин	$\widetilde{\text{NaK}}^2\ddot{\text{Si}} + 2\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$	4011	2,61
{	Топаз	$\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}} (\text{F} = \text{O})$	1300	3,5
	Андалузит	$\ddot{\text{Al}}^3\ddot{\text{Si}}^2$	3074	3,15
	Ставролит	$\ddot{\text{Al}}^2\ddot{\text{Si}}$	1857	3,7
{	Дискорзит	Ag^2Sb	3312	—
	Аррагонит	$\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$	626	2,97

* Гомеоморфизм всех остальных соединений доказал Дана. Я привожу его способ обозначения кристаллических форм, потому что его знаков я иногда не мог перевести на знаки Наумана, употребляемые мною.

** Материалы для Минералогии России Кокшарова I, 91.

ТАБЛИЦА III (продолжение)

У. Об.	Характер кристаллографический $\odot$	
313	{	$R = 116^{\circ}40'$
507		$R = 118^{\circ}30'$
1264	{	$1:1 = 114^{\circ}50' \quad a:b:c = 0,49:1:1,48$
2015		$1:1 = 115^{\circ}26' \quad a:b:c = 0,50:1:1,58$
522	{	$0:1 = 150^{\circ}3' \quad 0:2 = 130^{\circ}57'$
—		$0:1 = 148^{\circ}30' \quad 0:2 = 129^{\circ}3'$
2455		$0:1 = 148^{\circ}38' \quad 0:2 = 129^{\circ}4'$
902		$1:1 = 148^{\circ}38' \quad 0:2 = 129^{\circ}21'$
179	{	$0:1/2 = 146^{\circ}32' \quad R = 92^{\circ}36' \quad 0:1 = 127^{\circ}6'$
213		$0:1/2 = 147^{\circ}23' \quad R = 94^{\circ}15' \quad 0:1 = 128^{\circ}13'$
105		$0:1/2 = 147^{\circ}27' \quad R = \text{—} \quad 0:1 = 128^{\circ}3'$
890	{	$0:1 = 135^{\circ}16' \quad 0:1/2 = 153^{\circ}39'$
144		$0:1 = 136^{\circ}24' \quad 0:1/2 = 154^{\circ}32'$
105		$0:1 = 135^{\circ}15' \quad 0:1/2 = 153^{\circ}38'$
233		$0:1 = 136^{\circ}35' \quad 0:1/2 = 154^{\circ}41'$
1536		$0:1 = 136^{\circ} \quad 0:1/2 = 154^{\circ}13'$
371	{	$1:1 = 124^{\circ}19' \quad a:b:c = 0,90:1:1,89$
977		$1:1 = 127^{\circ}28' (?) \quad \text{—} = 0,95:1:2,03$
501		$1:1 = 128^{\circ}42' \quad \text{—} = 0,97:1:2,08$
—	{	$1:1 = 119^{\circ}59' \quad 0:1 \quad e = 130^{\circ}41'$
212		$1:1 = 116^{\circ}10' \quad 0:1 \quad e = 130^{\circ}50'$

гексагональной
системы

ромбической
системы

ромбической
системы $\odot$

(Горный журнал, 1855, № 8, стр. 271—276, 278, 285—290, 296—299, 303—306)

2j

{ОБ УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМАХ}

Положения,
избранные для защищения на степень магистра химии

9 сентября 1856 г.

[3]1) Удельный объем ($V = \frac{\Pi}{\Delta}$, где Π есть вес пая, эквивалента или частицы и Δ удельный вес) означает или отношение объемов соединяющихся тел (когда Π есть пай), или объем химически-замещающихся тел (когда Π есть эквивалент), или объем химической частицы.

2) Наименования: «объем пая», «эквивалентный объем» (Шрёдер) и «частичный объем» (Берцелиус и Шрёдер) не всегда могут заменять «удельный объем» (Копп). Название «объем атома» не должно быть употребляемо, как потому, что химические сведения не приводят к познанию неделимого атома, так и потому, что между телесными атомами мы должны предполагать пустоту и эфирные атомы.

[4] 3) Искусственная дуалистическая система должна быть заменена унитарною, не предполагающею для всех тел одинакового строения.

4) Электрохимическая теория, составленная для изъяснения отделения теплоты и света при химических действиях, очень неудовлетворительна, тем более, что названные явления гораздо яснее понимаются из того, что при химическом действии происходит движение телесных атомов, а тем и эфирные приводятся в колебание.

5) По недостатку точных сведений об изменении объемов, в изучении удельных объемов должно различать два отдела: уд. объемы газообразных и уд. объемы твердых и жидких тел.

6) Жерар дал наилучший способ определения химической частицы. Она в парообразном состоянии занимает два объема, если сто частей кислорода занимают один объем. Частица кислорода есть O^2 ,

серы S^6 , водорода H^2 *, мышьяка As^4 , фосфора P^4 , спирта $C^2 \frac{H^5}{H} \} O$, эфира $\frac{C^2H^5}{C^2H^5} \} O$, уксусной кислоты $\frac{C^2H^3O}{H} \} O$, окиси ацетия или безводной уксусной кислоты $\frac{C^2H^3O}{C^2H^3O} \} O$ и т. д.

[5] 7) Сера в свободном состоянии S^6 полимерна той сере, которая заменяет кислород O^2 , что видно не только из удельного объема паров, но и при сравнении свойств серы, кислорода и их соединений. Также фосфор P^4 и мышьяк As^4 полимерны тем As^2 и P^2 , которые заменяют азот N^2 .

8) Так как объем частицы газа или пара относится к объему пая кислорода почти как 2 относится к 1-це $\left(\frac{\Pi}{\Delta} : \frac{100}{1,10564} = 2 : 1 \right)$, то для всех газообразных тел, вне температур разложения и при известном расстоянии от точки кипения, почти справедливо уравнение: $\frac{\Pi}{\Delta} = 180$. Это даст легчайший способ по удельному весу газа узнавать вес частицы (Π) и обратно.

9) Персо, Шрёдер, Ловиг, Плейфр и Юле, © Бодримон и Эймбродт напрасно искали простоты в отношении удельных объемов твердых и жидких тел.

10) Сравнение удельных объемов твердых и жидких тел при температурах плавления или кипения (Персо, Шрёдер и Копп) бесполезно и неоснованно на требованиях опыта.

11) Теории удельных объемов твердых и жидких тел Коппа, Шрёдера и Ловига не справедливы, как потому, что нет возможности определить объема тела в соединении, так и потому, что одина[6]ковая разность в составе определяет весьма различные величины в разности объемов. Каждая из названных теорий, изъясняя несколько фактов, противоречит большей части их.

* Паи Жерара, употребляемые и нами, суть $O=100$; $S=200$; $N=87,5$; $C=75$; $H=6,25$; $P=195$; $Si=92$; $K=244$; $Al=85,6$; $al=57,1$; $Fe=175$; $fe=117$; $As=469$; $Sb=389$ и т. д., т. е. большая часть тел имеют пай в половину меньший против того, какой принимал Берцелиус.

12) Попытки Шрёдера, Гмелина, Гроссана и Дана согласить удельные объемы твердых и жидких тел с числом паев совершенно безуспешны до сих пор.

13) Магнитные элементы имеют меньший удельный объем, чем диамагнитные, что подтверждает теорию Фелича.

14) Предположение Авогардо о том, что электроположительные тела имеют больший удельный объем (или его кратное), чем электроотрицательные, — согласуется с большею частью точно известных фактов.

15) Близость кристаллических форм (изоморфизм и гомеоморфизм) не зависит от близости или кратности удельных объемов, как думали Копп, Дана и Гунт, потому что:

16) а) Тела с близкими формами, но не аналогичным составом (гомеоморфизм), не имеют близких или кратных удельных объемов.

17) б) Иногда и изоморфные тела (т. е. близких форм и аналогичного состава) не имеют близких удельных объемов, что особенно ясно над простыми телами ромбоэдрической системы (по опред. Густ. Розе): осмий R (угол ромбоэдра) = $84^{\circ}52'$; [7] V = 63,4; иридий R = $84^{\circ}52'$, V = 56,7; мышьяк R = $85^{\circ}4'$, V = 328; теллур R = $86^{\circ}57'$, V = 64,7; сурьма R = $87^{\circ}35'$, V = 115,7 и висмут R = $87^{\circ}40'$, V = 270,1.

18) с) Многие изоморфные тела имеют близкие удельные объемы только потому, что они сходственны между собою (по составу и свойствам); ибо, и без изоморфизма. ©

19) Сходственные тела очень часто имеют близкие удельные объемы. Например: а) Ni^2 — 42,4; Co^2 — 42,7; Cu^2 — 44,7; Fe^2 — 44,6; Al^2 — 44,1. б) Mn^2 — 46,4; Cr^2 — 46,8. в) Ag — 128,3; Au — 127,1. г) NaCl — 170; SrCl — 172; BaCl — 175. д) AgJ — 264; HgJ — 265; е) Pb^2SO^4 — 301,6; Sr^2SO^4 — 300,9. ж) Cr^2O^3 — 234; V^2O^3 — 234. з) Оловянный камень Sn^2O — 68, брукит Ti^2O — 61, анатаз Ti^2O — 65; рутил Ti^2O — 59. и) Cd^2S — 190, Pb^2S — 198.

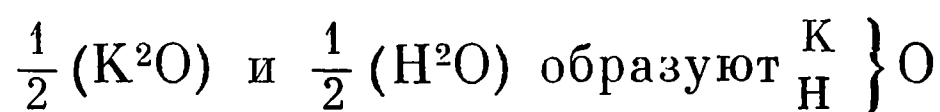
20) Многие сходственные тела имеют удельные объемы (V) постепенно увеличивающиеся с увеличением пая (П). Например: а) Li^2 — V = 136, П = 81; Na^2 — V = 404, П = 289; K^2 — V = 561, П = 488.

b) $\text{Be}^2 - V = 41, \quad \Pi = 87; \quad \text{al}^2 - V = 44, \quad \Pi = 114; \quad \text{Mg}^2 - V = 88, \quad \Pi = 158; \quad \text{Ca}^2 - V = 158; \quad \Pi = 250; \quad \text{Sr}^2 - V = 215, \quad \Pi = 546; \quad \text{Ba} - V = 231, \quad \Pi = 854.$ c) $\text{Hg}^2 - V = 92, \quad \Pi = 1250; \quad \text{Pb}^2 - V = 114, \quad \Pi = 1294; \quad \text{Ag}^2 - V = 128; \quad \Pi = 1350.$ d) $\text{Sb}^2 - V = 115,7, \quad \Pi = 778; \quad \text{Bi}^2 - V = 270,1, \quad \Pi = 2660.$ e) $\text{S}^6 - V = 581, \quad \Pi = 1200; \quad \text{Se}^6 - V = 671, \quad \Pi = 2946.$ f) $\text{MgCl} - V = 137, \quad [8] \quad \Pi = 292; \quad \text{CaCl} - V = 156, \quad \Pi = 347; \quad \text{NaCl} - V = 170, \quad \Pi = 366; \quad \text{K}^+\text{Cl} - V = 240, \quad \Pi = 466.$ g) Перекись водорода $V = 146, \quad \Pi = 212; \quad \text{перекись бария} \quad V = 212, \quad \Pi = 1054.$ h) $\text{Na}^+\text{O} - V = 139, \quad \Pi = 389; \quad \text{K}^+\text{O} - V = 221, \quad \Pi = 588.$ i) $\text{CaF} - V = 76, \quad \Pi = 243; \quad \text{PbCl} - V = 150, \quad \Pi = 869; \quad \text{AgCl} - V = 165, \quad \Pi = 897; \quad \text{HgCl} - V = 209, \quad \Pi = 1472.$ j) Английская соль $- V = 900, \quad \Pi = 1540; \quad \text{железный купорос} - V = 934, \quad \Pi = 1739.$ l) Вода $\text{H}^+\text{O} - V = 112,5, \quad \Pi = 112,5; \quad \text{древесный спирт} \quad \text{C}^4\text{H}^4\text{O} - V = 249, \quad \Pi = 200; \quad \text{алькооль} \quad \text{C}^2\text{H}^6\text{O} - V = 359, \quad \Pi = 287; \quad \text{амиль-алькооль} \quad \text{C}^5\text{H}^{12}\text{O} - V = 673, \quad \Pi = 550; \quad \text{гексиль-алькооль} \quad \text{C}^6\text{H}^{14}\text{O} - V = 765, \quad \Pi = 637; \quad \text{октиль-алькооль} \quad \text{C}^8\text{H}^{18}\text{O} - V = 987, \quad \Pi = 817.$ m) Муравьинокислый эфир $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2 - V = 500, \quad \Pi = 462; \quad \text{уксуснокислый эфир} \quad \text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2 - V = 611, \quad \Pi = 550; \quad \text{пропионовокислый эфир} \quad \text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2 - V = 712, \quad \Pi = 637; \quad \text{маслянокислый эфир} \quad \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2 - V = 809, \quad \Pi = 725; \quad \text{валериановокислый эфир} \quad \text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^2 - V = 928, \quad \Pi = 812.$ n) Трифан $\text{al}^{3/5}\text{Li}^{2/5}\text{Si}^2\text{O}^3 - V = 186, \quad \Pi = 592; \quad \text{пироксен} \quad \text{CaMgSi}^2\text{O}^3 - V = 213, \quad \Pi = 685.$ o) Виллемит $\text{Zn}^2\text{SiO}^2 - V = 167, \quad \Pi = 700; \quad \text{диоптаз} \quad \text{CuHSiO}^2 - V = 153, \quad \Pi = 496; \quad \text{берилл} \quad \text{Si al be O}^2 - V = 139, \quad \Pi = 378.$

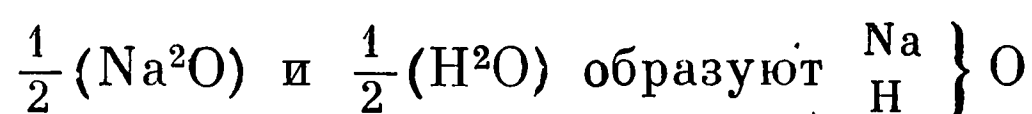
21) Эти два закона дают твердую опору естественной классификации. Их указал Дюма в 1821 и 1854 годах.

22) Удельные объемы соединений водорода больше удельных объемов соответствующих соединений [9] магния и меди, но меньше, чем калия и эфиля, и близки к уд. объемам соединений бария и натрия. Например (в типе RCl) $\text{CuCl} - 137, \quad \text{MgCl} - 137, \quad \text{NaCl} - 170, \quad \text{BaCl} - 175, \quad \text{HCl} - 180 (?), \quad \text{K}^+\text{Cl} - 240, \quad \text{C}^2\text{H}^5\text{Cl} - 450;$ также (в типе R^2O) $\text{Mg}^2\text{O} - 69, \quad \text{Cu}^2\text{O} - 80; \quad \text{H}^+\text{O} - 112,5; \quad \text{Na}^+\text{O} - 139; \quad \text{Ba}^2\text{O} - 186; \quad \text{K}^+\text{O} - 221; \quad (\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O} - 859,$ и также (в типе R^2SO^4) $\text{Cu}^2\text{SO}^4 - 280, \quad \text{Mg}^2\text{SO}^4 - 283; \quad \text{Ba}^2\text{SO}^4 - 326; \quad \text{H}^2\text{SO}^{4\odot} - 331; \quad \text{Na}^2\text{SO}^4 - 337, \quad \text{K}^2\text{SO}^4 - 412; \quad (\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{SO}^4 - 859.$

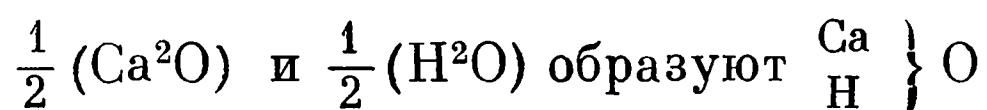
23) Когда вода вступает в двойное разложение с окислом одноосновного радикала R^2O и образует HRO , то при этом удельный объем изменяется очень мало.



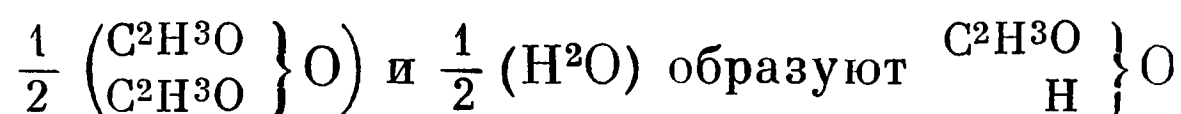
$$\frac{1}{2}(221) + \frac{1}{2}(112,5) = 167. \quad 169$$



$$\frac{1}{2}(139) + \frac{1}{2}(112,5) = 126. \odot \quad 121$$



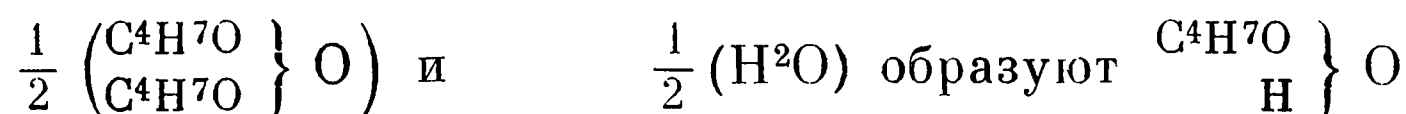
$$\frac{1}{2}(111) + \frac{1}{2}(112,5) = 112. \quad 105$$



окись ацетиля

уксусная кислота

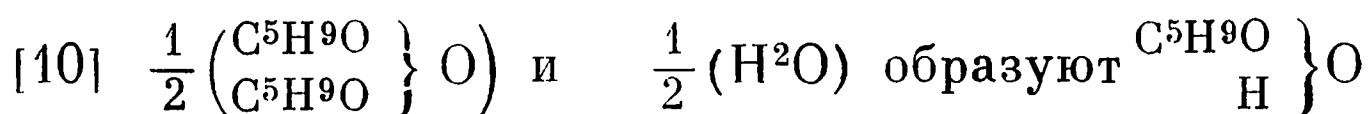
$$\frac{1}{2}(592) + \frac{1}{2}(112,5) = 352,5. \quad 352,8$$



окись бутириля

масляная кислота

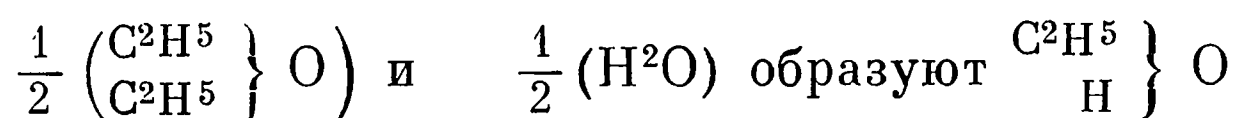
$$\frac{1}{2}(1009) + \frac{1}{2}(112,5) = 561. \quad 564$$



окись валериля

валериан. кислота

$$\frac{1}{2}(1244) + \frac{1}{2}(112,5) = 678. \quad 680$$

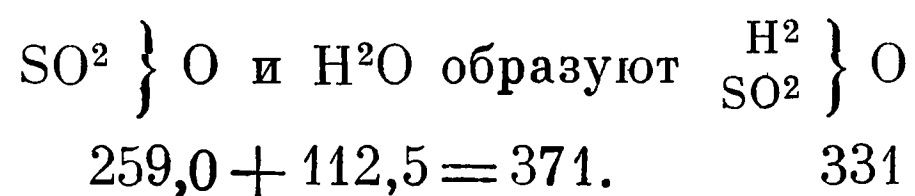


эфир или окись эфиля

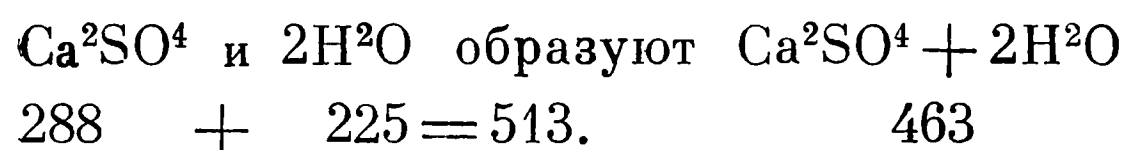
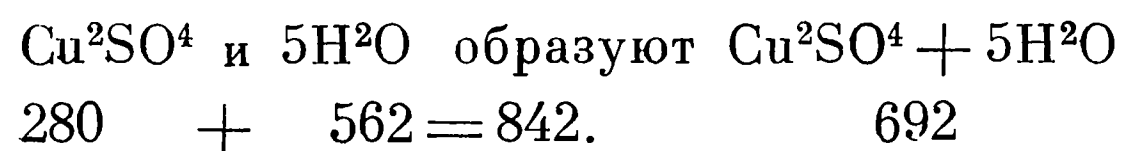
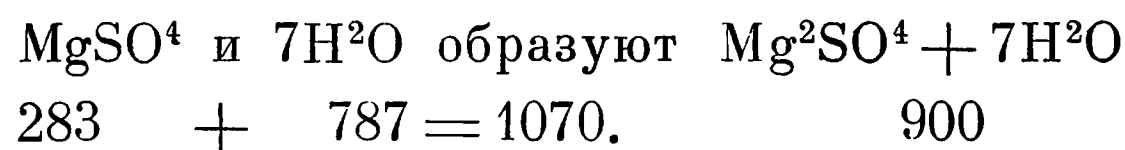
алькооль

$$\frac{1}{2}(638,1) + \frac{1}{2}(112,5) = 375,3. \quad 359,8$$

24) Когда окись двуосновного радикала вступает в соединение (с основною водою), то удельный объем изменяется гораздо значительнее:

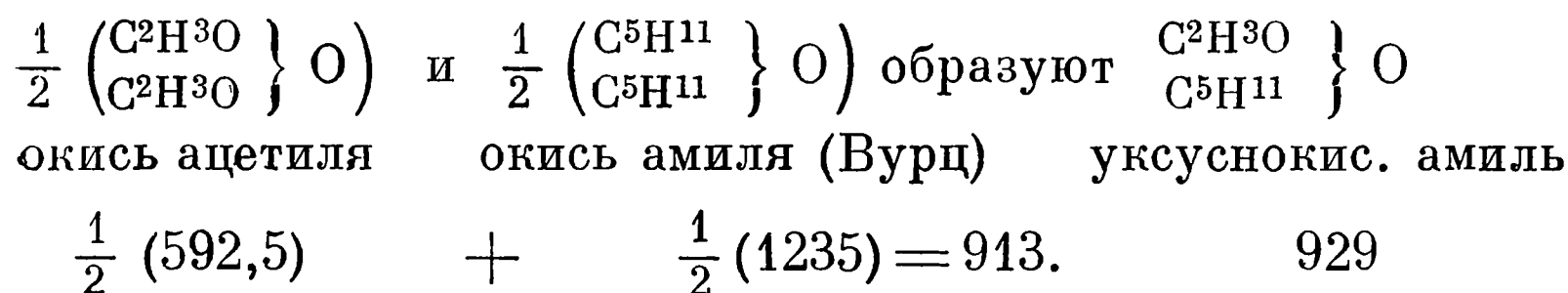
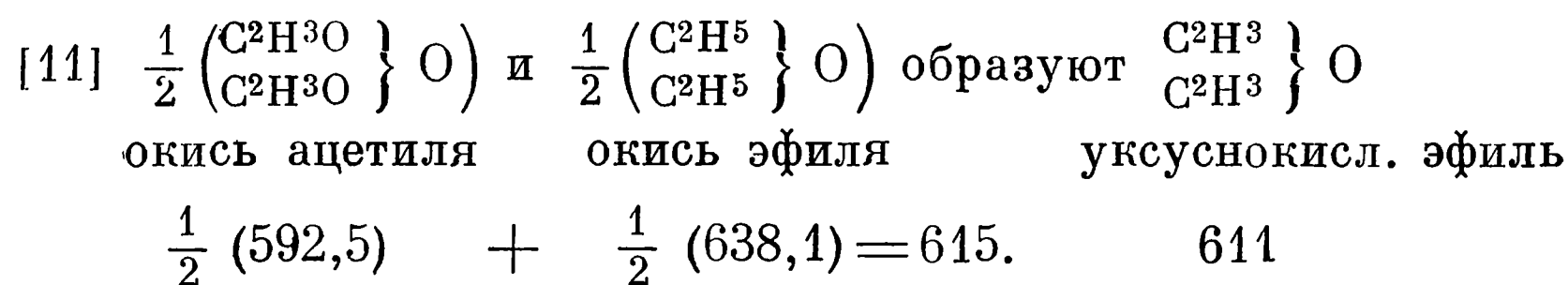


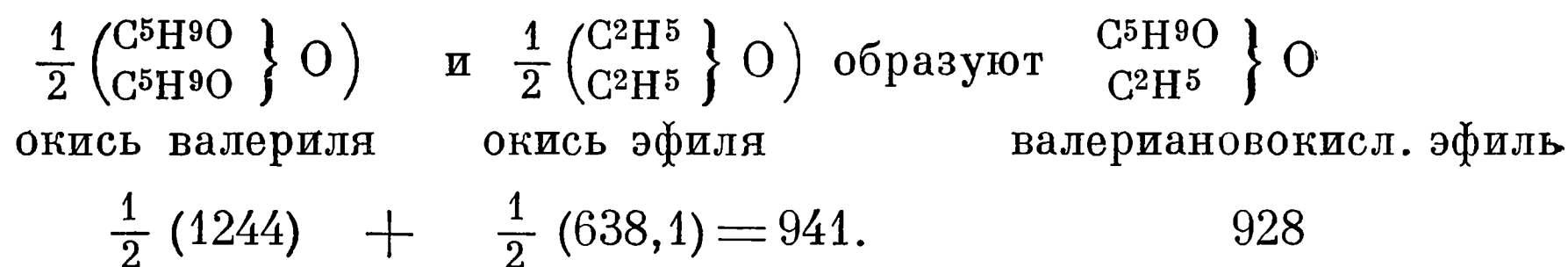
25) Такое же значительное изменение удельных объемов происходит и при соединении с кристаллизационною водою:



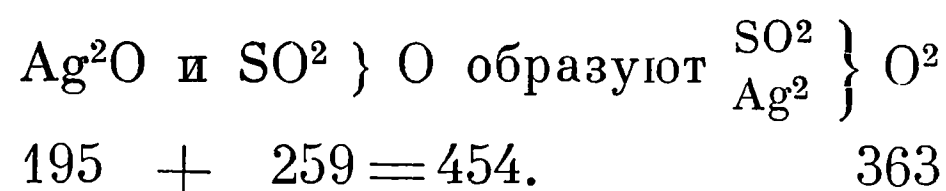
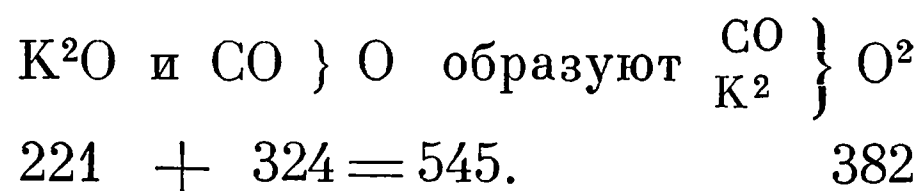
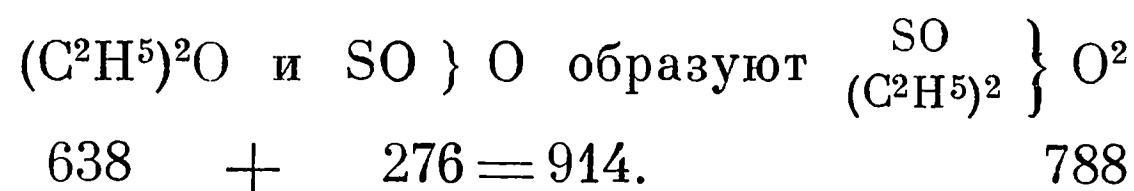
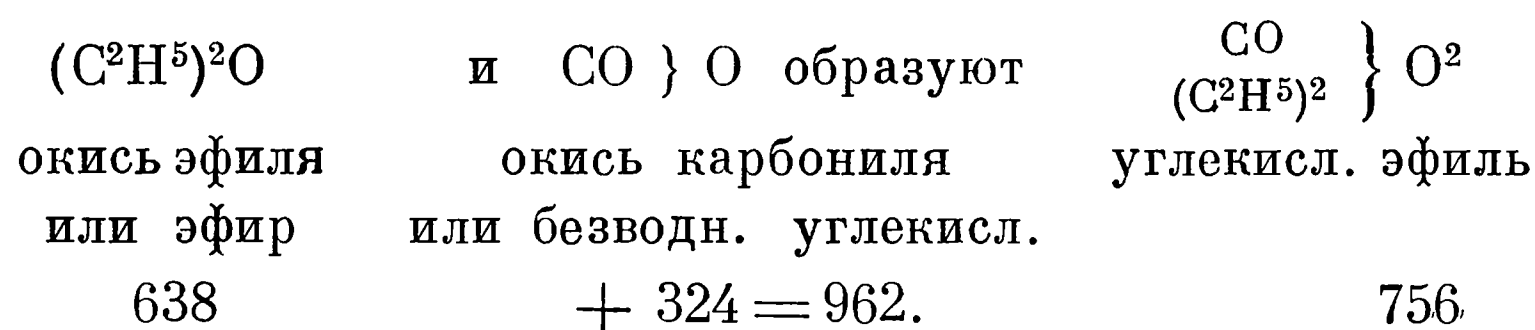
26) Это различие величины изменения объемов при замещении и соединении повторяется во многих других случаях и служит к подтверждению теории Жерара.

27) Для сложных эфиров одноосновных кислот изменение объемов незначительно:

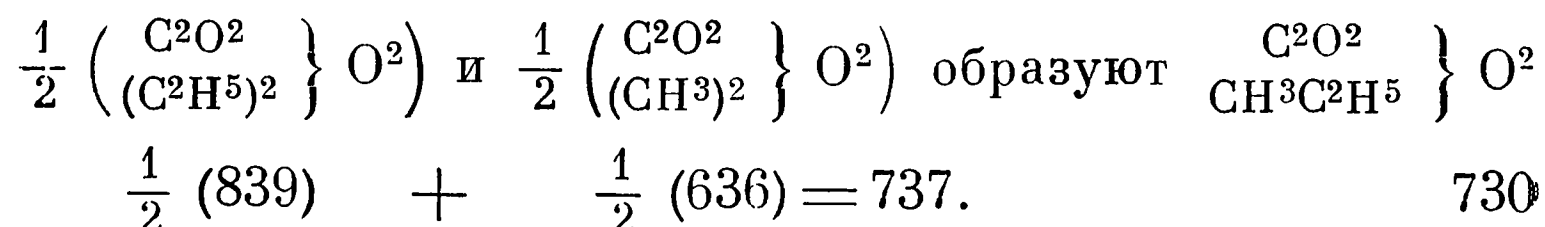
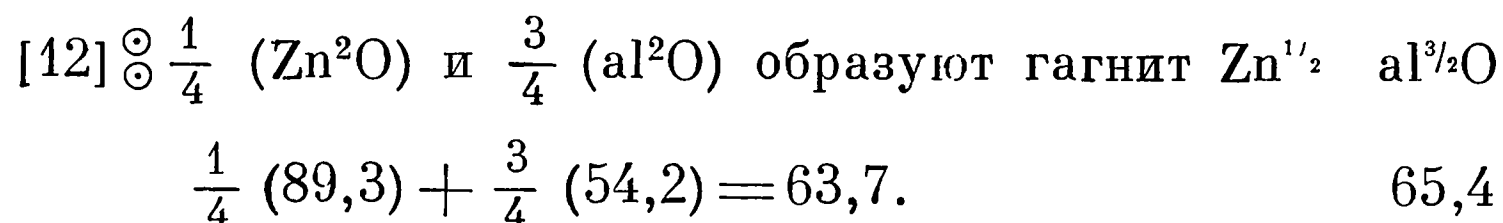




28) Эфиры и соли двусловных кислот не имеют подобнаго строения по объемам:



29) При изоморфном, или ему подобном, замещении уд. объем изменяется очень мало.



$$\frac{1}{2} \left(\begin{smallmatrix} \text{Ca}^2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\} \text{O} \right) \text{ и } \frac{1}{2} \left(\begin{smallmatrix} \text{Mg}^2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2 \text{ образуют горький шпат } \begin{smallmatrix} \text{CaMg} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$$

$$\frac{1}{2} (229) + \frac{1}{2} (179) = 204. \quad 200$$

$$\frac{1}{2} (\text{Ag}^2\text{S}) \text{ и } \frac{1}{2} (\text{Cu}^2\text{S}) \text{ образуют серебряно-медн. блеск } \begin{smallmatrix} \text{Cu} \\ \text{Ag} \end{smallmatrix} \right\} \text{S}$$

$$\frac{1}{2} (214) + \frac{1}{2} (172) = 193. \quad 203$$

30) То же замечается и при образовании сплавов:

$$\frac{1}{2} (\text{Zn}^2) \text{ и } \frac{1}{2} (\text{Sn}^2) \text{ образуют ZnSn}$$

$$\frac{1}{2} (55,0) + \frac{1}{2} (99,6) = 77,3. \quad 79,1$$

$$\frac{1}{2} (\text{Pb}^2) \text{ и } \frac{1}{2} (\text{Sn}^2) \text{ образуют PbSn}$$

$$\frac{1}{2} (114,2) + \frac{1}{2} (99,6) = 106,9. \quad 107,3$$

$$\frac{1}{3} (\text{Pb}^2) \text{ и } \frac{2}{3} (\text{Sn}^2) \text{ образуют } \text{Sn}^{\frac{4}{3}} \text{Pb}^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{1}{3} (114,2) + \frac{2}{3} (99,6) = 104,3. \quad 104,5$$

31) Так как частица серы есть $\begin{smallmatrix} \text{S}^3 \\ \text{S}_3 \end{smallmatrix} \right\}$, а мышьяка $\begin{smallmatrix} \text{As}^2 \\ \text{As}_2 \end{smallmatrix} \right\}$, то аурипигмент есть $\begin{smallmatrix} \text{S}^3 \\ \text{As}_2 \end{smallmatrix} \right\}$, т. е. при его образовании происходит замещение, а не соединение, что доказывается тем, что удельный объем аурипигмента (450) почти равен полусумме (454) удельных объемов серы и мышьяка (581 + 328). Ни сернистая сурьма, ни сернистый висмут не имеют подобного строения, но и их свойства резко отличаются от свойств $\begin{smallmatrix} \text{As}^2 \\ \text{S}_3 \end{smallmatrix} \right\}$.

32) Лишний пай безводной кислоты в безводных кислых солях двусловных кислот $\begin{smallmatrix} \text{K}^2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2 + \text{SO}_3$, $\begin{smallmatrix} \text{K}^2 \\ \text{Cr}_2\text{O}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ и т. п. нельзя уподобить паю кристаллизационной воды, потому что удель-

ный объем кислой соли почти равен сумме удельных объемов средней соли и безводной кислоты:

$$\left. \begin{matrix} K^2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O^2 \text{ и } SO^3 \text{ образуют } \left. \begin{matrix} K^2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O^2 + SO^3$$

$$412 + 259 = 671. \quad 696$$

$$\left. \begin{matrix} K^2 \\ Cr^2O_2 \end{matrix} \right\} O^2 \text{ и } Cr^2O^3 \text{ образуют } \left. \begin{matrix} K^2 \\ Cr^2O_2 \end{matrix} \right\} O^2 + Cr^2O^3$$

$$455 + 234 = 689. \quad 690$$

$$\left. \begin{matrix} H^2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O^2 \text{ и } SO^3 \text{ образуют } \left. \begin{matrix} H^2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O^2 + SO^3$$

$$331 + 259 = 590. \quad 586$$

33) Безводные кислые соли двуосновных кислот суть окислы особого одноосновного (тройного) радикала: кали-сульфила $\left. \begin{matrix} KSO^3 \\ KSO^3 \end{matrix} \right\} O$, кали-хромия $\left. \begin{matrix} KCr^2O^3 \\ KCr^2O^3 \end{matrix} \right\} O$, водородо-сульфила $\left. \begin{matrix} HSO^3 \\ HSO^3 \end{matrix} \right\} O$ и т. п.

34) Этот же радикал образует еще: а) одноосновные кислоты — кислое сернокислое кали $\left. \begin{matrix} KH \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O^2$ [14] есть кали-сульфилевая кислота $\left. \begin{matrix} KSO^3 \\ H \end{matrix} \right\} O$, серновинная кислота $\left(\left. \begin{matrix} C^2H^5H \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O^2 \right) = \left. \begin{matrix} C^2H^5SO^3 \\ H \end{matrix} \right\} O$, сернистовинная $\left. \begin{matrix} C^2H^5SO^2 \\ H \end{matrix} \right\} O$, сернистофеновая кислота $\left. \begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ H \end{matrix} \right\} O$, б) хлористые соединения: хлористый кали-хромиль $\left. \begin{matrix} KCr^2O^3 \\ Cl \end{matrix} \right\}$, хлористый натро-сульфил $\left. \begin{matrix} NaSO^3 \\ Cl \end{matrix} \right\}$ (Виллиамсон, 1854), хлористый сульфэфил $\left. \begin{matrix} C^2H^5SO^2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$ (Жерар) и с) амиды: $N \left\{ \begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ Ag \end{matrix} \right.$, где один пай водорода замещен сульфофенилом (Жерар).

35) Все соединения кремнекислоты суть или $R^2Si \left\} O^2$ или $(SiO)^n (R^2O)^m R^2Si \left\} O^2$.

36) Кремнезем $SiO = \left. \begin{matrix} si \\ si \end{matrix} \right\} O$ есть окись одноосновного радикала si , близкого к al .

37) Кремнекислые соединения образуются, подобно соединениям одноосновных радикалов (C^2H^3O , C^2H^5 , al , K и др.), без большого изменения объемов.

SiO и Zn^2O образуют виллемит $SiZn^2O^2$

$$72,3 + 89,3 = 162. \quad 167$$

$2(C^2H^5)^2O$ и $2SiO$ образуют эфир $(C^2H^5)^4Si^2O^4$

$$2(638) + 2(72,3) = 1420. \quad 1403$$

$(C^2H^5)^2O$ и $2SiO$ образуют $(C^2H^5)^2Si^2O^3$

$$638 + 2(72,3) = 783. \quad 784$$

[15] $2(C^5H^{11})^2$ и $2SiO$ образуют $(C^5H^{11})^4Si^2O^4$

$$2(1235) + 2(72,3) = 2615. \quad 2718 (?)$$

Mn^2O и $2SiO$ образуют родонит $Mn^2Si^2O^3$

$$2(87,5) + 2(72,3) = 232. \quad 230$$

Ca^2O и $2SiO$ образуют волластонит $Ca^2Si^2O^3$

$$2(111) + 2(72,3) = 256. \quad 257$$

$\frac{1}{2}(al^2O)$ и $\frac{1}{2}(be^2O)$ и SiO образуют берилл $be\ al\ SiO^2$

$$\frac{1}{2}(54,2 + 52,3) + 72,3 = 126. \quad 139$$

38) Кремнекислые соединения не суть соединения сложных радикалов (как $\left\{ \begin{smallmatrix} K^2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\} O^2$, $\left\{ \begin{smallmatrix} Na \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} O$ и т. п.), потому что их простейшая формула есть $(siR)^2O = \left\{ \begin{smallmatrix} si \\ R \end{smallmatrix} \right\} O$. Например, виллемит $\left\{ \begin{smallmatrix} si \\ Zn \end{smallmatrix} \right\} O$, кремнекислый эфир $\left\{ \begin{smallmatrix} si \\ C^2H^5 \end{smallmatrix} \right\} O$, полевой шпат, $\left\{ \begin{smallmatrix} si \\ al^{1/8}K^{1/8}si^{4/8} \end{smallmatrix} \right\} O$ и т. д.

39) Но, судя по эфирам, есть много полимерных видоизменений этого типа $(siR)^{2m} \left\{ \begin{smallmatrix} si \\ R \end{smallmatrix} \right\} O^m$. Они подобны полимерным видоизменениям синеродистых солей. Так эфиры суть: $si^4(C^2H^5)^4 \left\{ \begin{smallmatrix} si \\ R \end{smallmatrix} \right\} O^4$, $si^4(C^5H^{11})^4 \left\{ \begin{smallmatrix} si \\ R \end{smallmatrix} \right\} O^4$, $si^4(C^2H^5)^2 \left\{ \begin{smallmatrix} si \\ R \end{smallmatrix} \right\} O^3$. Также можно предполагать, что диоптаз есть

$\text{si}^2\text{CuH} \} \text{O}^2$, волластонит $\text{si}^4\text{Ca}^2 \} \text{O}^3$, полевой шпат $\text{si}^6\text{K}^{1/2}\text{al}^{3/2} \} \text{O}^4$, лабрадор $\text{si}^6\text{al}^3\text{Ca} \} \text{O}^5$, турмалин $\text{si}^6(\text{R}, \text{r})^8 \} \text{O}^7$.

40) Все три мнения о строении кремнезема (Берцелиуса $\text{SiO}^3 = \text{si}^6\text{O}^3$, Гмелина $\text{SiO}^2 = \text{si}^4\text{O}^2$ и Лорана и Жерара $\text{SiO} = \text{si}^2\text{O}$) в настоящее время равно вероятны.

[16] 41) Изучение свойств кремнекислых соединений может привести к определению показателя m в $(\text{siR})^{2m} \} \text{O}^m$ и без знания удельного объема паров, подобно тому как изучение точки кипения приводит к определению n в C^nH^{2n} .

42) В минеральном царстве изобилуют простые помеси окислов по типу $\text{H}^2 \} \text{O}$, где H^2 заменены простыми радикалами si , al , fe , Fe , Ca , Mg , K и др.

43) Так как удельные объемы (V) приводят к познанию расстояния центров частиц ($\sqrt[3]{V}$), то изучение их имеет большое значение для механики частиц.

(Отдельное издание, СПб., 1856, в типографии
Департамента внешней торговли, 1—16 стр.)

Таблицы из диссертации «Удельные объемы»

[289]⊙

ТАБЛИЦА I⊙

ПАИ ПРОСТЫХ ТЕЛ ПО СИСТЕМЕ ЖЕРАРА *⊙

Азот. N. 87,5

* 177, 26 Berzelius (1819), * 177,0 Berzelius et Dulong, 175 Turner (1833), * 175,8 Dumas et Boussignault**, 174,4 L. Svanberg. 174,4 Anderson, 175,0 Marchand und Erdmann, 175,25

* При выборе величины пая из известных разноречащих данных руководством служили правила, изложенные в параграфе 25⊙. Звездочка (*) перед величиной наблюдаемого пая означает, что это число не принято во внимание для вывода среднего пая.

** Паи некоторых простых тел мы обозначали звездочкой потому, что знали неверность способа определения.

Marignac, 175,1 Marignac, 175,06 Berzelius, 175,041 Eimbrodt, 175,2 Pelouse.

Барий. Ва. 427.

856,9 Berzelius und Turner, 855,5 Berzelius, 856,8 Marignac, 843,9 Berzelius, 858,0 Pelouse, 851,6 Struve, 854,8 Filhöl, 860,0 Andrews (1852).

Бериллий или Глиций. Ве или G. 43,6 (be = 29).

* 331,261 Berzelius, 87,124 (Liebig. Handwörterbuch), 86,5 Weeren, 88,11 Debray (1855).

Бор. В. 68,4.

136,2 Davy und Berzelius, 137,5 Laurent.

[290] **Бром. Br. 483.**

978,3 Berzelius, 942,9 Balard, 941 Liebig, 999,6 Marignac.

Висмут. Bi. 1330.

* 1773,8 Berzelius, 2660 Schneider, 2660,7 Lagestielm.

Водород. Н. 6,25.

* 12,4354 Berzelius (1819), * 12,48 Dulong и Berzelius, 12,50 Dumas.

Вольфрам. Wo. 575.

* 1183,0 Berzelius, 1150,7 Schneider, 1150,6 Marchand.

Глиний или Алюминий. Al. 85,6 (al = 57,1).

171,2 Berzelius.

Железо. Fe. 175 (fe = 117).

* 339,2 Berzelius (1809), 350,3 Berzelius, * 321 Capitain, 350,5 Berzelius, 350,1 Maumené, 350,1 Erdmann und Marchand (1844), 349,6 Svanberg und Norlin, * 338,7 Rivot (1850).

Золото. Au. 1229.

* 1243,0 Berzelius, 1229,4 Berzelius (1845).

Иридий. Ir. 617.

1233,5 Berzelius.

Иод J. 792.

1579,5 Berzelius, 1585,9 Marignac, 1585,6 Marignac.

Кадмий. Cd. 348.

696,76 Stromeyer.

Калий. К. 244.

[291] 489,9 Berzelius, 487,0 Maumené, 489,3 Pelouse, 489,3 Mulder (1843), 488,86 Marignac.

Кальций. Ca. 125.

* 256,0 Berzelius, 251,9 Berzelius (1843), 251,0 Marignac, 250,0 Dumas (1843), 250,0 Erdmann und Marchand (1843), 250,4 Erdmann und Marchand (1844), 249,8 Baup (1841).

Кислород. О. 100.**Кобальт. Со. 184.**

368,9 Rothoff.

Кремний или Силиций. Si. 90.6 *

277,3 Berzelius, 266,8 Pelouse.

Литий. L. 40.5.

80,3 Berzelius, 81,7 (Bunsen).

Магний. Mg. 76.

* 158,4 Berzelius, 154,5 Scheerer, 151,0 Scheerer (1846), 151,3 Scheerer (1847), 158,1 Marignac, 154,5 Svanberg, 157,7 Svanberg und Nordenfield (1848), 150,0 Donnell, 155,0 Bahr, 152,5 Jaquelin (1850), 150,0 Marchand und Scheerer (1850).

Марганец. Mn. 172 (mn = 115).

345,9 Berzelius, 344,7.

Молибден. Мо. 287.

* 598,5 Berzelius, * 575,8 Berlin (1847), 574,5 Struve, 574,7 Berlin (1850.)

[292] Мышьяк. As. 469.

940,1 Berzelius, 937,5 Pelouse, 938,9 Marignac, 939,5 Kessler (1855).

Медь. Cu. 198 (cu = 396).

395,7 Berzelius, 396,6 Berzelius, 396,6 Erdmann und Marchand (1844).

Натрий. Na. 144,5.

290,9 Berzelius, 287,2 Pelouse.

* Такой пай свойствен кремнию, принимая для кремнезема, вместе с Лораном и Жераром, формулу SiO как самую простейшую и потому необходимую, что об соединениях ее мы очень мало знаем.

Никкель. Ni. 182.

369,7 Bothoff, 355,0 Erdmann (1852).

Олово. Sn. 363,5 (sn = 182).

735,3 Berzelius, 725,7 Mulder, 720,0 Mulder (1849).

Осмий. Os. 622.

1244,5 Berzelius.

Палладий. Pl. 333.

665,9 Berzelius.

Платина. Pt. 617.

1233, 5 Berzelius, 1235,7 Andrews (1852).

Родий. R. 325.

651,4 Berzelius.

Ртуть. Hg. 625 (hg = 1250).

* 1265,8 Sefström, * 1259,7 Sefström (Erdmann und Marchand), 1248,3 Svanberg, 1249,6 Millon, 1251,3 Marchand u. Erdmann, 1250,9 Marchand u. Erdmann (1844).

[293] Свинец. Pb. 647.

1294,5 Berzelius (1819), 1294,3 Berzelius (1831), 1294,2 Eimbrodt (1846).

Селен. Se. 491.

* 494,6 Berzelius, 491,3 Sacc, 492,5 Erdmann, 491,2 Schrötter.

Серебро. Ag. 675.

1351,6 Berzelius, 1350,0 Turner (1833), 1350,3 Maumené, 1350,0 Marignac, 1349,0 Marignac, 1349,7 Berzelius, 1384 Streckker, 1350,0 Laurent (1849).

Стронций. Sr. 273.

547,3 Stromeyer, 548,02 Pelouse, 545,6 (Filhöl).

Сурьма. Sb. 376.

* 1612,9 Berzelius (1818), 1503 Schneider (Journ. f. prakt. Chem. 1856, LXVIII—115), 1508,67 H. Rose (ibid. — 376).

Сера. S. 200.

* 201,16 Berzelius (1819), 200,7 Marignac, 200,1 Erdmann u. Marchand (1845), 200,0 Struve (1851).

Теллур. Te. 401.

801,76 Berzelius.

Титан. Ti. 152.

303,7 Н. Rose, 297,2 Mosander, 315,0 Pierre, 302,0.

Углерод. C. 75.

* 75,3 Berzelius (1819), * 76,436 Berzelius et Du[294]long,
* 75,3 Biot et Arago, * 75,7 Liebig u. Redtenbacher, 75,8
Berzelius, 75,0 Erdmann u. Marchand, * 75,4 Strecker, 75,1
Mitscherlich, 75,0 Dumas et Stass, 75,0 Stass (1849).

Уран. U. 373.

* 2711 Arfvedson u. Berzelius, 742,87 Ebelmen, 746,36 Wert-
heim, 750,0 Peligot (1846).

Фосфор. P. 195.

392,3 Berzelius, 400,3 Pelouse, 387,5 Schrötter (1851), 377,5
Jacquelin (1851).

Фтор. F. 118.

233,8 Berzelius, 235,5 Marignac, 237,5 Loyet.

Хлор. Cl. 222.

442,7 Berzelius, 443,7 Maumené, 450 Erdmann u. Marchand,
443,2 Marignac, 443,8 Laurent, 450 Gerhardt (1845), 443,3 Mari-
gnac.

Хром. Cr. 164 (cr = 109).

* 351,8 Berzelius, 335,6 Berzelius, 325—335 Peligot, 328,39
Berlin, 329,1 Moberg, 313 Jacquelin. 334 Wildenstein, 332,5
Lefort (1850).

Цинк. Zn. 204.

403,2 Berzelius et Gay-Lussac, 414,0 Jacquelin (1841), 412,5 Favre
(1843), 406,6 Ax. Erdmann (1844).

Циркон.⊙ Zr. 210.

420,2 Berzelius, 419,25 Marignac.

[310]

ИЗ ТАБЛИЦЫ III ⊙

УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ ⊙

Примечание 1. Для каждого тела в первой строке обозначены:
1) Название тела. 2) Его химическая формула. Если объем назван-
ного тела известен в газообразном состоянии, то пред формулой,

в скобках, написан номер, под которым данное тело внесено во вторую таблицу. Тогда формула обозначает двуобъемную частицу, если же тело неизвестно в газообразном состоянии, то формула его обозначает эквивалент или пай (см. § 3 и 4).[⊙] Так, например, для металлов мы приняли общую формулу типа HH , основываясь на эквивалентах их со ртутью и водородом. Для углерода, по недостатку ему сходственного тела, взят пай. Для солей и для большей части других тел приняты формулы Жерара. Далее обозначен 3) удельный объем $\Pi : \Delta = V$, где Π — есть вес частицы, эквивалента или пая (смотря по тому, что обозначает формула), принимая пай кислорода = 100; Δ — есть удельный вес тела при обыкновенной температуре и полагая удельный вес воды за единицу; наконец V — есть вычисленный из этих данных удельный объем.

Во второй и следующих строках выписаны известные мне наблюдения над удельным весом тела [311] при обыкновенных температурах, с обозначением лиц, произведших эти наблюдения, или, по крайней мере, тех сочинений, в которых приведены данные числа. Употребленный нами способ оценки данных указан в § 25. Звездочка (*) перед величиною удельного веса обозначает то, что он не принят в расчет для получения среднего удельного веса.

С новой строки, под литерами, мы обозначили, если нам были известны, объемы того же тела в других состояниях, например при точке кипения, в диморфном[⊙] состоянии и т. п. V_K перед величиною объема обозначает объем тела при точке кипения, как вычислил его Копп в Liebig's Annal. 1855 года, XCVI—1, 135 и 303. Обозначены также, если были известны нам, и другие данные, необходимые для точного изучения удельных объемов, например, температуры плавления, коэффициент расширения и др.

Примечание 2. Общий порядок расположения тел в этой таблице есть следующий: [⊙] тела по типам HH , HR и HCl , далее тела по типам HHO ; RHO ; RRO ; $\text{R}^n\text{R}^n\text{O}^n$; HHS и $\text{H}\text{H}\text{S}^2$, тела типа $\text{N}\text{H}\text{H}\text{H}$ и $\text{N}^m\text{H}^m\text{H}^m\text{H}^m$, и наконец тела, тип которых неизвестен. Мы соединяем вместе тела по типам HH и HCl , которые Жерар разделил. Это сделали мы, с одной стороны, для простоты и удобства, с другой стороны, потому, что сам Жерар в дру[312]гих типах HHO и $\text{N}\text{H}\text{H}\text{H}$ принимает замещение H типа хлором, Cu , J и Br и не полагает резкого отличия между металлами, радикалами спиртов, кислот органических и неорганических и гомологами хлора — CN , J , Br и Cl . Прежде

всего определим удельные объемы простых тел, начиная с металлов.

1. Калий. К, К. $488 : 0,87 = 560,9$.
 $0,865$ (15°) Gay-Lussac et Thénard, $0,87$ Sementini.
 а) В расплавленном состоянии $488 : 0,84 = 580,9$, по наблюдению Playfair and Joule. б) Плавится при 58°C G. L. et Th.
2. Натрий. Na, Na. $289 : 0,95 = 304,2$.
 $0,935$ Davy, $0,972$ (15°) Gay-Lussac et Thénard.
 а) Плавится при 90°C G {ay}-L{ussac} et Th {énard}.
3. Литий. Li, Li. $81 : 0,594 = 136,3$.
 $0,5936$ Bunsen (Lieb. Ann. 1855, XCIV—109. Легчайшее из твердых тел).
 а) Плавится при 180°C Bunsen.
4. Магний. Mg, Mg. $152 : 1,74 = 88,0$.
 $* 1,69$ — $* 1,71$ Н. Кopp. $* 2,240$ Playfair and Joule,
 $* 1,87$ Wöhler, $1,743$ Bunsen (5°C . Lieb. Ann. LXXII—137).
5. Кальций. Ca, Ca. $250 : 1,58 = 1,58, 2$.
 $1,5778$ Bunsen (Lieb. Ann. 1855, LCIV—109), $1,584$ — $1,566$ — $1,584$. Matthiessen (Ann. d. Chem. (3) XLV—347).
- [313] 6. Стронций. Sr, Sr. $546 : 2,54 = 215,0$.
 $* 4,0$ — $* 5,0$ Gehler, $* 2,37$ — $* 3,53$ Н. Кopp, $2,5416$ Bunsen (ibid.). $2,504$ — $2,580$ Matthiessen (ibid.).
 а) Температура плавления около 1800°C (Karsten Physik, II—46).
7. Барий. Ba, Ba. $854 : 3,7 = 231$.
 $4,0$ Davy, $3,60$ — $3,50$ Н. Кopp.
8. Бериллий. Be, Be. $87 : 2,1 = 41,4$.
 $2,1$ Debray (Compt. Rend. XXXVIII—784, Lieb. Ann. XCII—252).
9. Глиний или алюминий. al, al.* $114 : 2,58 = 44,1$.
 $2,50$, $2,67$ (кованый) Wöhler (Pogg. Ann. 1845, LXIX—450),
 $2,56$ (сплавленный)— $2,67$ (кованый) S. C. Deville (Lieb. Ann. XCII—266).

* Мы приняли эквивалент, а не Жераров пай глиния, как потому, что ни в одно из соединений не входит неизменный пай, так и потому, что взявши эквивалент, мы для объема получаем число, близкое к объему Fe и др.

а) Температура плавления выше, чем у Zn.

10. Кобальт. Co, Co. $368 : 8,61 = 42,7$.

8,558 Т. Н. Hanry; 8,538 Tassaërt. Haüy; 8,485 Brunner; 8,5131 Berzelius; 8,71 Lampadius; 8,9566 Rammelsberg (Berzelius-Jahresb. XXX—69), 8,500 Mitscherlich; * 7,989 Playfair and Joule (мелкий).

а) Температура плавления около 1500°C (Karsten Physik).

11. Никкель. Ni, Ni. $364 : 8,58 = 42,4$.

[314] 7,807 Brisson; 8,402 Tourte; 8,380 Turputi; 8,637 Brunner; 8,279 Richter; 9,261—8,975 Rammelsberg; 8,477 Baumgartner; * 7,832; Playfair and Joule (мелкий).

а) Температура плавления около 1500°C (Kartsten. Phys. II—46).

12. Медь. Cu, Cu. $396 : 8,85 = 44,7$.

8,900 Herapath; 8,584 (крист.) Haüy; 8,895 Hathett; 8,721 Karsten; 8,830 Berzelius; 9,00 Muschenbroeck; 8,83 Otto—Graham Chemie (крист.); 8,921 ibid. (сплавленный); 8,729 Wertheim; 8,884—8,934—8,941 Playfair and Joule; * 8,424 Playfair and Joule (порошок).

а) В жидком состоянии $396 : 7,27 = 54,4$ по определению Playfair and Joule. б) Близ точки плавления, по опытам Daniell, объем меди $= 1,024376$, если при $0^{\circ} = 1$. в) Температура плавления 1398°C . Daniell, 1173 Plattner, 1050 Pouillet. г) Коэффициент кубического расширения для 1°C 0,000051 Lavoisier et Laplace, то же Horner, то же Н. Korр, то же Smeaton, то же Dulong et Petit; 0,000052 Daniell; 0,000058 Troughton; 0,000055 Playfair and Joule.

13. Железо. Fe, Fe. $350 : 7,84 = 44,6$.

* 7,790 Karsten, 7,8439 Bröling (чистое сплавленное железо), 4,84 Paumarede (Comptes Rend. d. Acad. XXIX—508), * 7,780 Brisson, * 7,130 Playfair and Joule (мелкий порошок).

[315] а) Температура плавления 1600°C Pouillet. б) Коэффициент кубического расширения на 1°C 0,000033 Roy, 0,000035 Borda, то же Bessel, то же Dulong et Petit, 0,000037 Lavoisier et Laplace, то же Н. Korр, 0,000038 Smeaton.

14. Марганец. Mn, Mn. $344 : 7,41 = 46,4$.

7,05 Bertier; 6,861 Bergmann; 8,013 John; 8,030 Bachmann.

- а) Температура плавления около 1500°C Karsten Phys.
15. Хром. Cr, Cr. $328 : 7,01 = 46,8$.
 * 5,90 Richter; * 5,10 Thomson; 7,01 Bunsen und Frankland (Pogg. Ann. XCI—622).
 а) Температура плавления около 1500°C Karsten Phys.
16. Цинк. Zn, Zn. $408 : 7,04 = 55,0$ *
 6,802—7,190 Brisson; 6,9154 Karsten; 6,862 Berzelius; 7,2 Delarive, 7,178—7,145—7,109—7,120 Bolley (Lieb. Ann. XCII), 6,869—6,992—6,956 Playfair and Joule; 6,938 (продажный), 7,140 (перегнанный) Wertheim.
 а) Удельный вес жидкого 6,512 Playfair and Joule. б) Объем при $100^{\circ} = 1,002480$, если при $0^{\circ} = 1$. Близ точки плавления $= 1,012621$ Daniell. в) Температура плавления: 370° Brogniardt, [316] 360° Pouillet, то же Berzelius, 342° Daniell, 415° (воздушный термометр) C Person. (C. R. XXIII—162; Pogg. Ann. LXX—300, LXXVI—432).
 d) Коэффициент кубического расширения для 1°C 0,000088 Smeaton, 0,000089 Horner, то же Daniell, то же H. Kopp.
17. Кадмий. Cd, Cd. $696 : 8,61 = 80,9$.
 8,604 Stromeyer, 8,659 Herapath, 8,635 Karsten, 8,670 Children, 8,605 Wertheim.
 а) Температура плавления 500°C Karsten Phys., 321 Person (Pogg. Ann. LXXV—462). б) Коэффициент кубического расширения на 1°C 0,000094 H. Kopp.
18. Свинец. Pb, Pb. $1294 : 11,35 = 114,2$.
 11,340 Wucherer; 11,385 Kupffer; 11,352 Meisner; 11,388 Karsten; 11,352 Herapath; 11,352 Brisson; 11,445 Muschenbroeck; 11,207 Bockmann; 11,388 Morveau; 11,231 Playfair and Joule; 11,215 Wertheim; 11,363 (быстроохлажденный) — 11,254 (кристаллический) — 11,542 (гальваническим путем) — 11,225 (медленно охлажденный) S. C. Deville.
 а) В жидком состоянии. $1294 : 10,51 = 123$, по 4 опытам Playfair and Joule. б) В твердом состоянии близ точки плавления объем $= 1,009072$, если при $0^{\circ} = 1$. в) Температура плавления : 322°C Crihton, 334° Pouillet, 320° Daniell, 325° Rudberg, 334° Kupffer, 326° (воздушн. терм.) Person (Pogg. Ann. LXXVI—

* Продажного цинка средний удельный вес 6,91, потому удельный объем $408 : 6,91 = 59,0$.

432). d) Коэффициент кубического [317] расширения на 1°C : 0,000083 Daniell, 0,000085 Lavoisier et Laplas, 0,000086 Smeaton, 0,000087 Horner, 0,000089 Н. Корр.

19. Ртуть (11). Hg, Hg. $1250 : 13,596 = 91,939$ при 0°C .

* 13,5 при 0° Kupffer, Karsten, Cavollo, Rudberg, * 13,588597 при 0° Biot et Arago, * 13,595 при 0° Н. Корр, 13,59593 при 0° Regnault.

а) Твердая ртуть. $1250 : 14,67 = 85,2$. 15,612 Biddle, 14,392 Schulze, 14,0 Kupffer. б) При точке кипения $1250 : 12,758 = 97,98$ по определению Regnault. в) Температура плавления или замерзания -39°C . d) Температура кипения $+360^{\circ}\text{C}$. е) Истинный коэффициент кубического расширения ртути на 1°C , по определению Dulong et Petit, между 0° и $100^{\circ}\text{C} = 0,000180$, между 100° и $200^{\circ} = 0,000184$, между 200° и $300^{\circ} = 0,000189$. По определению Regnault, если объем при $0^{\circ} = 1$, то при $t^{\circ} = 1 + 0,000179 t + 0,00000002623 t^2$ (Lieb. u. Корр. Jahresbericht 1847/48 г.—70).

20. Серебро. Ag, Ag. $1350 : 10,52 = 128,3$.

* 11,091 Muschenbroeck, 10,230 Breithaupt, 10,428 Karsten, 10,4743 Brisson, 10,528 G. Rose из 25 опытов над сплавленным серебром (Pogg. Ann. 1848—LXXIII—1, LXXV—406). * 10,553 в монете G. Rose, * 10,592 в порошке, полученном чрез осаждение G. Rose; 10,522—10,537 Playfair and Joule; 10,366 Wertheim.

[318] а) Жидкого или расплавленного серебра $1350 : 9,206 = 146,7$ по определению Playfair and Joule. б) Близ температуры плавления объем серебра (твердого) $= 1,020640$, если при $0^{\circ} = 1$, по определению Daniell. $1,02 \times 128,3 = 130,9$. в) Температура плавления: 1220 Daniell, 1000 Pouillet, d) Коэффициент кубического расширения на 1°C 0,000057 Lavoisier et Laplas, 0,000059 Daniell, 0,000061 Troughton.

21. Золото. Au, Au. $2458 : 19,34 = 127,1$.

19,258—19,257 Brisson, 19,207 Elliot, 19,35 Levis, 19,64 Ward, Cotes und Muschenbroeck, 19,33 G. Rose из 29 опытов над сплавленным золотом (Pogg. Ann. 1848, LXXIII—1, LXXV—406), * 19,3185 (в монете) G. Rose, * 19,49—* 20,72 (в осадке) G. Rose, 19,407 Wertheim.

а) Температура плавления: 1421° Daniell, 1200° Pouillet. б) Коэффициент кубического расширения для 1°C 0,000034 Daniell, 0,000045 Laplace et Lavoisier.

22. Платина. Pt, Pt. $1234 : 21,13 = 58,4$.
 21,0 Borda, 21,45 Berzelius, 20,98—19,50 Brisson, 21,53 Wollaston, 23,54 Claud, 20,3 G. Rose, 21,06 Sickingen, 21,206 Playfair and Joule, * 17,766 (в порошке) Playfair and Joule, * 16,557 (в порошке) Liebig.
 а) Температура плавления: 1700° C Clarke. б) Коэффициент кубического расширения для 1° C [319] 0,000026 Borda; то же Daniell, то же Dulong et Petit, 0,000023 Froment, 0,000030 Troughton.
23. Палладий. Pd, Pd. $666 : 11,65 = 57,3$.
 11,30 Wollaston, 11,923 Breithaupt, 11,6 Benecke, 12,1 Lowry, 12,1 Vauquelin.
 а) Температура плавления: 1700° Vauquelin. б) Коэффициент кубического расширения для 1° C 0,00003 Wollaston.
24. Родий. R, R. $650 : 1,0 = 59,1$.
 11,0 Wollaston, 11,2 Claud, 11,0 Hare (Berzelius Jahresbericht XXVIII—76).
25. Иридий. Ir, Ir. $1234 : 21,74 = 56,7$.
 * 15,683 (в порошке) Berzelius, 19,50 Mohs, * 18,68 Children, 23,55—22,11 Breithaupt, 21,8 Hare.
 а) Температура плавления около 1800° C Karsten Physik.
26. Осмий. Os, Os. $1244 : 19,5 = 63,4$.
 19,5 Thénard.
27. Уран. U, U. $746 : 18,4 = 40,5$.
 18,4 Peligot (Comptes Rend. Acad. LXII, № 3, Cosmos VIII—162, Journ. f. prakt. Chem. 1856, LXVIII—185).
 а) Температура плавления около 1800° Karsten Phys.
28. Титан. Ti, Ti. $304 : 5,29 = 57,4$.
 5,30 Wollaston, 5,280 Karsten.
29. Олово. Sn, Sn. $727 : 7,30 = 99,6$.
 [320] 7,317 Wucherer, 7,285 Herapath, 7,291 Kupffer, 7,290 Karsten, 7,291 Brisson, 7,312 Meisner, 7,295 Muschenbroeck, 7,2911 Rudberg, 7,306 Playfair and Joule, 7,285 Wertheim, 7,373 (медленно охлажден.), 7, 239 (быстро охлажден.) S. C. Deville.

а) В расплавленном состоянии $727 : 6,93 = 105$ по наблюдениям Playfair and Joule. б) По наблюдению Daniell объем близ температуры плавления $= 1,003798$, если при $0^\circ = 1$. в) Температура плавления 227°C Daniell, 230° Kupffer, 228° Rudberg, 213° Despretz, 230° Pouillet, 228° Crighton, 223° (воздушн. термом.) Person. г) Коэффициент кубического расширения на 1°C : $0,000062$ Lavoisier et Laplace, $0,000063$ Horner, $0,000053$ Daniell, $0,000069$ Smeaton, то же Корр.

30. Висмут. Bi, Bi. $2660 : 9,81 = 270,1$.

$9,882$ Thénard, $9,831$ Herapath, $9,657$ Karsten, $9,799$ Marchand и Scheerer, $9,822$ Brisson, $9,935$ (кристал.), $9,677$ (быстро охлажден.) S. C. Deville, $9,670$ Muschenbroeck, $9,800$ Leonhard.

а) Расплавленного висмута $\Delta = 9,798$ Playfair and Joule. б) Коэффициент кубического расширения для 1°C $0,000042$ Smeaton, $0,000040$ Корр. в) Температура плавления 265°C Erdmann, 246°C Crighton, 256° Pouillet, 239° Daniell, 264° Rudberg, 266° (по воздушному терм.) Person (Pogg. Ann. LXXVI — 432).

31. Молибден. Mo, Mo. $574 : 8,22 = 69,9$.

[321] $8,615 - 8,636$ Boucholz, $7,400$ Hielm.

32. Вольфрам. Wo, Wo. $1150 : 16,86 = 68,2$.

$17,22$ Allan et Aiken, $17,40$ Boucholz; $17,60$ D'Elhuyart; $13,5$ Richte (Cosmos VIII—131); $16,54 - 17,5 - 18,26$ Wöhler und Uslar (Lieb. Ann. XCIV—255).

33. Сурьма. Sb, Sb. $752 : 6,72 = 111,9$.

$6,701$ Karsten, $6,610$ Breithaupt, $6,852$ Muschenbroeck, $6,702$ Brisson, $6,72$ Marchand und Scheerer, $6,712$ Hatchett, $6,733$ Boeckman, $6,860$ Bergmann, $6,646$ Mohs, $6,641$ Wertheim.

а) Расплавленная сурьма $752 : 6,59 = 114$; $6,587$ Playfair and Joule. б) Температура плавления: 432° Mortimer. в) Коэффициент кубического расширения на 1°C $0,000033$ Smeaton; то же Корр.

34. Мышьяк. (5). As², As². $1876 : 5,71 = 328$.

$5,700 - 5,959$ Guibourt, $5,628$ Karsten, $5,672$ Herapath, $5,673$ Brisson, $5,763$ Stromeyer, $5,884$ Turner, $5,766$ Mohs, $5,230$ Playfair and Joule.

35. Фосфор (4). P^2 , P^2 . $780 : 1,82 = 429$.

* 1,77 Berzelius, 1,800 Playfair and Joule, 1,826 ($10^\circ C$) — 1,840 ($10^\circ C$) Schrötter, 1,8263 ($10^\circ C$) Корр.

а) Красный фосфор 1,964. Удельный объем $780 : 1,96 = 388$.

б) При температуре плавления в твердом состоянии $780 : 1,70 = 459$ по наблюдению Корр. в) В жидком состоянии при температуре плавления $780 : 1,65 = 472$ по наблюдению Корр. $\Delta = 1,649$ Корр. * 1,744 Playfair and Joule. d) Плавится при 44° Person и Корр. e) Кипит при $290^\circ C$.

36. Теллур. Te , Te . $401 : 6,19 = 64,7$.

6,258—6,130 Berzelius, 6,343 Reichenstein, 6,115 Klaproth, 6,180 Löwe (Journ. f. prakt. Chem. LX — 163), 6,137 Magnus.

37. Селен. Se^3 , Se^3 . $2946 : 4,39 = 671$.

4,30—4,32 Berzelius, 4,31 Karsten, 4,808—4,027 Hittorf, 4,801—4,276—4,286 Schaffgotsch, 4,509—4,46 Mitscherlich (L'Institut, 1855, № 1146. Кристаллы ромбической системы).

38. Сера ромбическая (2) S^3 , S^3 . $1200 : 2,067 = 581$.

* 2,033 Brisson, * 2,020 Karsten, * 1,99 Breithaupt, * 1,898 Fontenelle, 2,072 Mohs, * 2,027 Osann, 2,069 Корр, * 2,010 Playfair and Joule, 2,0705 (из Сицилии), 2,063 (из раствора), 2,0630 (из Гваделупы) Deville (Comptes Rend. XXV—857), 2,066 (природной) — 2,045 (из раствора) Marchand und Scheerer.

а) Моноклиноэдрическая сера S^3 , S^3 . $1200 : 1,97 = 609$.

б) 1,9578 Deville, 1,982 Marchand und Scheerer. в) Аморфная бурая сера $\Delta = 1,957$ Marchand und Scheerer, 1,91 Deville. d) Серный цвет 1,913 Playfair and Joule. e) Твердая сера при температуре плавления $\Delta = 1,888$ Корр. $V = 635$. f) Расплавленная сера при температуре плавления $\Delta = 1,798$ Корр, 1,807 Playfair and Joule $V = [323] 667$. g) Плавится при $115^\circ C$ Person, $115^\circ C$ Корр, 109° Pouillet 114° , $5^\circ C$ Brodie (для ромбической), 112° Frankenheim. h) Коэффициент кубического расширения на $1^\circ C = 0,000183$ Корр.

39. Бор. B . $68 : 2,0 = 34$.

2,0 в мемуаре Playfair and Joule.

40. Кремний. Si . $90,6 : 2,49 = 36,4$.

2,490 Wöhler (Chemisches Centralblatt 1856—146), 2,493 Harmening.

а) Despretz (Comptes Rend. XXVIII — 755, XXIX — 48, 545 и 709), употребляя до 600 пар Бунзена, нашел, что бор и

кремний плавятся довольно легко при той температуре, при которой антрацит становится мягким, а платина и палладий совершенно жидкими.

41. Углерод. Алмаз. С. $75 : 3,544 = 21,16$.

* 3,336 Jacquelin, 3,516 (Pouillet Physique), 3,5212 Brisson (определил по известному алмазу французской короны Regent 136 каратов), 3,58 Mohs, 3,52 Sorby (Edinburg Philos. Journ. L—149).

а) Графит. С. $75 : 2,12 = 35,7$.

1,8—2,1 A. Nordenskiöld, 2,14 Breithaupt, 2,5 Berzelius, 2,18 Sorby, 2,316 Poggendorff, 2,328 Karsten (искусств.), 2,229 Kenngott, 1,802—1,844 Löwe (Journ. f. prakt. Chem. LXVI—186).

б) Антрацит. $75 : 1,73 = 47$.

1,76 Sorby, 1,7 (Mineralogie Naum.).

с) Опыты Despretz (Compt. Rend. XXVIII—755, [324] XXIX—48, 545 и 709) показали, что при действии очень сильного тока пластинки антрацита, сахарный уголь и графит становятся мягкими, но алмаз не плавится, а превращается сперва в графит (что показывает, что алмаз не огненного происхождения *).

42. Иод (7). J, J. $1584 : 4,93 = 321,3$.

4,948 (16°, 5) Gay Lussac, 4, 9173 (40° C) Billet.

а) В твердом состоянии при температуре плавления $1584 : 4,825 = 328,3$ Billet. б) В жидком состоянии при температуре плавления. $1584 : 4,004 = 396$ Billet. с) Плавится при 107° C Gay Lussac, 107° Billet.

* Другие опыты того же ученого (Despretz, Compt. Rend. XXXVII—369 и 443, L'Institut, 1853—303 и 317) показали возможность получения мелкого порошка алмазных кристаллов (которые шлифуют корунд и представляют тетраэдры) при продолжительном действии весьма слабого тока на уголь, служащий электродом в воде, или на некоторые жидкие соединения углерода. Это дает право думать, что алмаз произошел при весьма медленном разложении какого-либо из соединений его и при содействии воды.

43. Хлор (6). Cl, Cl. $444 : 1,33 = 334$.

1,33 Faraday.

а) Плавится при -76°C Faraday (Berzelius Jahresbericht XXV—34).

44. Бром (8). Br, Br. $966 : 3,113 = 310,3$.

2,985 Löwig (15°), 2,966 Balard (15°), 3,187 (0°)
Pierre.

[325] а) При точке кипения $966 : 2,97 = 325,2$.

$\Delta = 2,9703$ Pierre. б) Температура кипения 63°C Pierre.

3j

{ОБ АТОМНЫХ ВЕСАХ}

Химический конгресс в Карлсруэ

(Письмо к А. А. Воскресенскому)

[1] Химический конгресс, только что окончившийся в Карлсруэ, составляет столь замечательное явление в истории нашей науки, что я считаю обязанностью хотя в кратких словах описать вам заседания конгресса и результаты, до которых он достиг.

Существенным поводом к созванию международного химического конгресса служило желание уяснить и, если возможно, согласить основные разноречия, существующие между последователями разных химических школ. Сначала г. Кекуле предложил было для разрешения многие вопросы: вопрос о различии частицы, атома и эквивалента; вопрос о величинах атомического веса, — т. е. принять ли пай Герара^o или пай Берцелиуса, измененные впоследствии Либихом и Поген[2]дорфом, а ныне принимаемые большинством; далее — вопрос о формулах и даже, наконец, о тех силах, какие, при современном состоянии науки, надобно считать причиною химических явлений. Но в первом же заседании, бывшем 3 сентября (н. ст.), собрание нашло невозможным в короткое время уяснить такое большое число вопросов и потому решилось остановиться только на первых двух. Это заседание было открыто вступительной речью г. Вельцина, профессора известной политехнической школы в Карлсруэ. Президентом выбрали было Бунзена, но он отказался, говоря, что слабость слуха мешает ему надлежащим

образом исполнять эту обязанность. Потом президентом, на этот день, был избран сам хозяин, Вельцин, а на следующий — Буссенго. Были назначены также секретари, по одному из четырех наций, имевших наибольшее число представителей: из французов — Вурц, из немцев — Штреккер, из англичан — Роско и из русских — Шишков. Пятым секретарем был выбран Кекуле, как подавший один из первых, по общему мнению, самую мысль о конгрессе.

Кекуле изложил сущность вопросов, составляющих предмет разноречий. После долгих прений, собрание решило составить комитет, человек из 30*, с тем чтобы они определили, [3] в какой форме предложить вопросы на вотирование в конгрессе. Комитет, в котором из русских были Зинин, Шишков и я, собрался тотчас по окончании первого заседания. Комитет скоро пришел к убеждению, что вся сущность разноречий сосредоточивается в различии между понятием частицы и понятием атома. Как скоро признается это различие, тотчас и допускается то удвоение формулы, которое составляет предмет несогласий в практике науки. Так, например, водород, вода, серная кислота обыкновенно изображаются H , HO , HSO^4 , причем разумеются их атомы; новая же школа пишет их H^2 , H^2O^2 , $H^2S^2O^8$, причем разумеются их частицы. Поэтому единогласно было решено первый вопрос для вотирования в конгрессе предложить таким образом: желает ли большинство допустить различие между атомами и частицами?

При рассуждении об эквивалентах пришлось совершенно отказаться от возможности достигнуть каких-либо вполне определенных понятий. Одни под эквивалентами понимали количество тел, замещающих друг друга без изменения основных свойств; другие считали эквивалентами наши *наи*, т. е. весовые отношения химически соединяющихся тел; наконец, третьи находили, что последовательное проведение понятия об эквивалентах вовсе невозможно, что оно ведет непременно к разноречиям. Разноречия еще усложняются вопросом о частицах. Одни для определения частицы каждого тела хотели [4] признать только химические признаки, т. е. реакции, другие считали нужными только физические признаки, и, наконец, третьи утверждали тождество обоих начал, т. е. признавали оба пути и находили, что они ведут к одинаковым результатам. При этих

* Всех членов собрания было около 150. Из России были: Зинин, Шишков, Бородин, Натансон, Савич, Лесинский и я.

рассуждениях наиболее определенное и, без сомнения, наиболее оригинальное и цельное мнение было выражено генуэзским профессором Канницаро. Постараюсь изложить его в немногих словах: сохраняя только сущность, я не могу, конечно, передать вам того воодушевления, той здоровой энергии, вполне сложившегося убеждения, которые так могущественно действовали на слушателей.

Никогда и никто, говорил Канницаро, не проводил чрез всю химию теории эквивалентов, в смысле не паев, а количеств тел, заменяющих друг друга, например, HSO^4 , HNO^6 и т. п. Эта теория всегда служила только для пояснения состава химических соединений, в тех или других частных случаях. От полного ее применения нужно было отказаться уже тогда, когда была открыта первая многоосновная кислота — фосфорная. Как скоро мы признаем многоосновность, мы должны отказаться от желания выразить формулами эквивалентные количества. В самом деле, на то же количество KHO^2 действуют и HNO^6 , и $\text{P}^{1/3}\text{HO}^{8/3}$, и C^2HO^4 . Эти формулы выражают эквиваленты кислот; но, не говоря о том, что их невозможно употреблять, они не могут быть приняты и потому, что экви[5]валент одного и того же тела изменяется. Когда мы даем едким щелочам, извести, водной окиси свинца и т. п. формулу, подобно формуле едкого кали или воды (H^2O^2 , KHO^2), то мы стараемся выразить этими формулами их эквиваленты. Это ошибочно; не то должны выражать формулы, не то значение давали им и все химики, начиная с Берцелиуса. Формулами всегда хотели выразить количество тел, входящее в реакцию, называя это количество то атомом, простым или сложным, то частицею. Рассматривая эти средства, какими доходят до понятия в весе частицы (конечно, относительном), г. Канницаро признает совершенно верным только одно средство. Оно было указано Ампером и Авогадро, на основании работ Гэ-Люссака, Дюма и Мичерлиха; его держались, в последнее время, Герар и Лоран; оно дало новую жизнь химии нашего времени. Это средство есть определение объема тел в состоянии газа, или пара, т. е. определение удельного веса тел в таком состоянии. Без этого средства, мы до сих пор не знали бы происхождения эфиров, потому что существование промежуточных эфиров еще не доказывает необходимости удвоить формулу простого, несложного эфира, точно так, как существование некоторых двойных солей не заставляет удвоить формулу солей, отдельно взятых. Правило объемов, по своей простоте и по связи, которую оно устанавливает между родственными науками, химиею и физикою, заслуживает предпочте-

ния перед дру[6]гими средствами определить относительный вес частиц. Это правило может быть выражено еще таким образом: в парах и газах расстояние центров частиц одинаково для всех тел и зависит только от давления {и} температуры. На этом самом начале опирается и современная теория теплоты в отношении к газам. Принимая его, мы не отступаем от химического пути, потому что все, что мы знаем до сих пор, указывает на согласие между весом частиц, определенным по объемам пара, и количеством тел, входящим в реакции. Утвердивши понятия о частице, легко достигнуть и совершенно точного понятия о паях (или атомах, как все здесь называли). В самом деле, зная удельный вес тела в газообразном состоянии, мы знаем вес равных объемов тел. Примем вес какого-нибудь объема водорода за определенную величину, например, за 2 (можно принять и за 1, но когда встретятся слишком дробные числа); тогда вес того же объема, т. е. по предыдущему вес частицы, будет для:

Кислорода	32
Хлора	71
Хлористого водорода	36,5
Воды	18
Эфира	74 и т. д.

Сличим, поскольку в эти частицы входит водорода, кислорода, хлора и проч. и возьмем наименьшее количество, входящее в соединения, за [7] вес пая или за атом. Тогда получим следующие веса паев:

Н	О	Cl	С	S	и т. д.
1	16	35,5	12	32	

До сих пор мы видим полное согласие мнений Канницаро с мнениями Герара и его последователей; до сих пор все сказанное служило только ясным выражением учения Герара; подобные мнения я сам высказал в начале известной вам статьи — в «Бюллетене академии» за январь 1858 г. Но Канницаро идет далее, твердо держась указанного принципа, и указывает на важную ошибку, сделанную Гераром. Герар, который везде брал частицы, при металли-

ческих соединениях взял эквиваленты. По его теории, формулы металлических солей равны формулам кислот, в которых водород замещен металлом; следовательно, все металлы, точно так, как водород, суть одноосновные радикалы. Такое предположение не имеет никакой опоры; это, просто, дань прошлому. Существование многоатомных алкоолей заставляет предполагать подобные случаи и в ряду металлических окислов. И вот ясное доказательство справедливости такого предположения. В частице хлористого соединения одноатомного радикала содержится 1 пай хлора, например, HCl , $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$, $\text{C}^2\text{H}^3\text{OCl}$ и т. п. В частице хлористого соединения двуатомного радикала содержатся 2 пая хлора, например, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ (жидкость голландских химиков), COCl^2 (фосген), SO^2Cl^2 (хлоросерная кислота) и т. д. Сли[8]чим же теперь частичные формулы (оставляя пока, для металлов, пай Герара) нескольких хлористых металлических соединений, известных в виде паров:

Хлористый водород	HCl
Каломель	Hg^2Cl
Сулема	Hg^2Cl^2
Хлористый мышьяк	AsCl^3
Хлористый бор	BCl^3
Хлористый кремний	Si^2Cl^4

Очевидно, есть металлы многоатомные, т. е. такие, которые, подобно этилену, глицерилу и др., замещают два, три и более паев водорода. Следовательно, неправильно писать формулы всех металлических соединений подобно формулам водородных соединений, точно так, как неверно писать формулу хлористого эфилена с 1 паем хлора.

Итак, вот новое понятие — *многоатомичность металлических радикалов*. Оно, сколько мне кажется, было высказано, с наибольшей последовательностью, в первый раз г. Канницаро в его письме к Лука (Nuovo Cimento, VII, fasc. di Maggio, Anno 1858). В этом письме высказаны главные начала изменений, предлагаемых г. Канницаро. Многоатомичность металлов подозревали уже многие и потому уничтожали дробные показатели, вводимые для объяснения эквивалентов. Так, например, для треххлористого железа, вместо формулы $\text{Fe}^{2/3}\text{Cl}$, нужно восстановить одну [9] из формул — Fe^2Cl^3 или Fe^4Cl^6 , смотря по тому, окажется ли железо трехатомичным или шестиатомичным радикалом. Здесь богатое поле для новых работ,

и результатом их должно быть оправдание исстари и по справедливости твердо удерживаемых понятий о неделимости тех весовых частей, которые называются паями или атомами.

Последовательно выходя из своих начал, Канницаро справедливо требует, чтобы пай ртути был не 100, как у Герара, а 200, потому что в частицы ртутных соединений менее 200 частей ртути не входит; другими словами, принимая за пай ртути 100, мы в частице ртутного соединения всегда найдем 2Hg , точно так, как, принимая за пай кислорода 8 и за пай углерода 6, всегда найдем в частицах соединений O^2 и C^2 . Если же мы введем изменения в паях кислорода и углерода, то вместе должны ввести изменения и в пае ртути. Не входя в подробности, приведу пай, предложенные Канницаро:

H (×)	O	C	Cl	N	K (×)	Ag (×)	Hg	Zn	Ca
1	16	12	35,5	14	39	108	200	65,5	40
Те же, как у Герара							Вдвое больше Гераровых		

Знак (×) поставлен у паев, равных обыкновенно допускаемым паям.

Вот для примера несколько формул: вода — H^2O ; хлористый водород — HCl ; аммониак — NH^3 ; водород H^2 ; кислород — O^2 ; сера до 800° — S^6 , [10] после 800° — S^2 ; хлор — Cl^2 , эфир — $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$; ртуть — Hg (ее частица равна паю или атому); цинк — Zn ; серебро — Ag^2 ; калий — K^2 ; азотнокислое кали — KNO^3 ; азотнокислое серебро — AgNO^3 ; азотнокислая закись ртути — HgNO^3 ; азотнокислая окись ртути HgN^2O^6 ; азотнокислый цинк — ZnN^2O^6 ; хлористый цинк — ZnCl^2 ; хлористое серебро — AgCl ; хлористый калий — KCl ; каломель — HgCl ; сулема — HgCl^2 ; сернокислое кали — K^2SO^4 ; сернокислый цинк — ZnSO^4 и т. д.

Следовательно, многие формулы подходят к формулам, ныне общепринятым. В общих чертах, пай Канницаро тождественны с паями, первоначально предложенными Берцелиусом и измененными Реньо. Особенное значение новых паев Канницаро обнаруживается в том, что для них справедлив следующий закон: для всех твердых тел, простых и сложных, произведение веса частицы (p)

на теплоемкость (c), разделенное на число атомов (n), равно постоянной величине (6 или 7). Например:

	частица	p	c	n	$\frac{p \cdot c}{n}$
Ртуть	Hg	200	0.0324	1	6.48
Иод	J ²	254	0.0541	2	6.87
Каломель	HgCl	235,5	0.0520	2	6.13
Сулема	HgCl ²	271	0.0689	3	6.22
Полухлористая медь .	CuCl	98,5	0.1383	2	6.81
Медь	Cu	63	0.0951	1	6.00
Калий	K ²	78	0.1695	2	6.61
Серебро	Ag ²	216	0.0570	2	6.16
[11] Хлористый калий . . .	KCl	74,5	0.1729	2	6.44
Иодистое серебро . . .	AgJ	235	0.0616	2	7.23
Хлористый цинк . . .	ZnCl ²	134	0.1362	3	6.22
Хлористый свинец . .	PbCl ²	278	0.0664	3	6.15

Принимая обыкновенные пай, или пай Герара, мы не получили бы столь близких чисел.

Одушевленная речь Канницаро, по справедливости, была встречена общим одобрением. Вурц, с своей стороны, заметил, что многие реакции двойного разложения приводят к формулам, тождественным с формулами, которые следуют из паяв Канницаро, одинаковых с старыми паями Берцелиуса.

На другой день комиссия опять собралась, чтобы окончательно решить, в какой форме всего удобнее предложить конгрессу вопросы для вотирования. Решено было предложить вопросы в следующей форме: желает ли и считает ли полезным конгресс постановить различие между понятием о *частице* (*molécule*) как о количестве материи, входящем в реакции и соответствующем физическим свойствам, и понятием об *атоме* как о наименьшем количестве тела, входящем в частицы?

Как в этом, так и в предыдущем заседании комиссии президентом был Копп.

Второе собрание конгресса, 4 сентября, открылось вступительной речью Буссенго; в ней была ясно показана важность предлагаемого собранию вопроса. Одно место речи, где говорилось, что «вопрос не об новой или старой науке, [12] что наука не стареется, стареемся мы», вызвало общие рукоплескания. Затем долго говорил Кекуле, развивая элементарные понятия об атомах, частицах и эквивалентах. Кекуле склонен признавать различие физических и

химических частиц; он полагает, что частицы тел, действующие в явлениях теплоты, не те, какие мы находим в твердых, жидких и газообразных телах, и не те, какие вступают в реакции. Все-таки он полагает, что химико-физическими исследованиями можно достигнуть до точного определения веса частицы. После него говорил Кунницаро. Вурц и Копп заметили, что вопрос вовсе не в том, какими средствами мы можем определить вес частицы; сущность вопроса, предлагаемого конгрессу, заключается в том, нужно ли допустить различие тех понятий, какие мы соединяем с словами — *частица* и *атом*. Затем были еще непродолжительные споры, не имевшие существенной важности; наконец, секретари прочитали на английском, французском и немецком языках вопросы, предлагаемые на вотирование.

Вот они:

«Предлагается принять различие понятий о частице и атоме, считая частицею количество тела, вступающее в реакции и определяющее физические свойства, и считая атомом наименьшее количество тела, заключающееся в частицах».

Далее — «предлагается понятие об эквиваленте считать эмпирическим, не зависящим от понятий об атомах и частицах».

[13] По предложению президента те, которые были согласны принять эти положения, подняли руки. Оказалось, что согласна наибольшая часть собрания. Затем предложено было поднять руки тем, кто отвергает положения; поднялась была одна рука, но и та тотчас опустилась. Результат неожиданно единодушный и важный. Приняв различие атома и частицы, химики всех стран приняли начала унитарной системы; теперь было бы большою непоследовательностью, признав начало, не признать его следствий.

Под конец этого заседания пришел Дюма, только что приехавший из Парижа. Его появление было встречено общим рукоплесканием. Президентом на заседание 5 сентября был избран сперва Копп, но он отказался. Затем единодушно был избран Дюма и согласился.

Вечером собрался комитет, под председательством Дюма. Нужно было обсудить, в какой форме предложить конгрессу вопрос о формулах и паях. Дюма в речи, не лишенной, местами, истинного красноречия, указал всю необходимость однообразного обозначения паев (т. е., например, условиться, что означает С, — 6 или 12). Это, говорил он, особенно важно для начинающих, для преподавания. Учащиеся, слушая разных преподавателей, потом не по-

нимают друг друга, смешивают болотный газ с маслородным, каломель с сулемою. По мнению Дюма, придумать пай, удовлетворяющие физическим свойствам, невозможно. Лучший способ согласить все требо[14]вания — принять старые пай Берцелиуса, введя в них поправки, требуемые новыми успехами. Вурц и Канницаро заметили Дюма, что, введя поправки в пай Берцелиуса, мы получим именно пай, требуемые новою гераровскою теориею. Эрдманн требовал полной свободы — как в обозначениях, так и во всем другом — и желал только, чтобы условились в знаках, например, какое С считать за 12 и какое за 6. По общему соглашению, решились предложить вопрос в следующей форме: желает ли конгресс ввести новое обозначение, отличное от того, какое употребляется ныне и ведет свое начало от Либиха и Погендорфа?

На следующий день конгресс собрался в последний раз. Дюма открыл заседание речью, в которой он снова старался поставить пропасть между старым и новым и искусственно уладить дело об обозначениях, предполагая в неорганической химии оставить старое обозначение, а в органической принять новый пай. Основанием для этого служит, по его мнению, невозможность применить новые понятия к минеральным соединениям. При этом Дюма прекрасно характеризовал оба существующие направления. Одно, говорил он, представляет ясное последование за Лавуазье, Дальтоном и Берцелиусом. Исходная точка для ученых этого образа мыслей есть *атом*, неделимое простое тело; все прочее есть сумма атомов, величина, производная от первой. Другая партия идет по пути Ампера и Герара; она [15] берет готовые тела и сравнивает их; она берет частицы тела, отыскивает их изменения и сличает их физические свойства. Первая партия все сделала для минеральной химии, в органической она до сих пор бессильна, потому что здесь химия еще немного может создать из элементов. Вторая партия, несомненно сильно двинувшая органическую химию, ничего не сделала для минеральной. «Оставим же, — говорил Дюма, — тем и другим действовать своими путями; они должны сами сойтись». А для того, чтобы достичь согласия в обозначении, Дюма предлагал взять новые пай для органических тел и оставить старые для минеральных.

Канницаро и несколько других химиков возражали против предложения Дюма. Возражение Канницаро состояло в том, что, приняв новые понятия о частицах, мы не можем удержать старые, берцелиусовские выводы относительно паев, что если мы и придем

к тем же паям, то другим путем, и, следовательно, мы должны ясно показать, что руководствуемся уже новыми понятиями.

Новые пай уже не такая новость в практике науки, чтобы могли встретить большое сопротивление; все, работающие в новом направлении в Англии, Франции, России, Германии и Италии, все, чаще или реже, уже употребляют пай Герара, так как они основаны на твердом, произвольном начале. Исправим только некоторые ошибки Герара — и мы достигнем последовательного обозначения. [16] Теперь эти поправки гераровых паев пока еще новость, и нельзя требовать их общего введения, но должно постоянно не выпускать их из виду.

Вотирование на конгрессе дало утвердительный ответ на желание ввести изменения в паях.

Заседания закрылись с надеждою, что в будущих годах химии еще сберутся несколько раз и займутся решением поднятых вопросов.

К этому рассказу прибавлю замечание, что во всех рассуждениях не было ни одного враждебного слова между обеими партиями. Все это, мне кажется, есть полное ручательство за быстрый успех новых начал в будущем. Из полтора ста химиков уже теперь ни один не решился вотировать против этих начал.

Д. Менделеев

7 сентября 1860 г.
Гейдельберг.

(Отдельный оттиск из газеты
«Санкт-Петербургские Ведомости», № 238
от 2 ноября 1860 г., стр. 1-16)

4j

{О ФОРМАХ ИЛИ СОСТАВЕ СОЕДИНЕНИЙ}

2/14 августа 1861

Опыт теории пределов органических соединений

[37] Известно, что реакции, при которых тела вступают в соединение посредством прямого присоединения, не могли быть по крайней мере во всех случаях разъяснены или предугаданы с помощью теории типов.

Возьмем для примера наиболее простые случаи. В то время как бензин и нафталин соединяются прямо с галоидами, мы видим,

что болотный газ, аналог предыдущих углеводородов, лишен этого свойства. Аллил C^6H^{10} и иодистый аллил C^3H^5J также легко соединяются с бромом и иодом и образуют соединения $C^6H^{10}J^4$ и $C^3H^5Br^3$, между тем как этил C^4H^{10} и иодистый этил C^2H^5J не имеют этого свойства.

Сравнивая частичный состав тел с их способностью усложняться путем прямого присоединения, мы замечаем, что все те {тела}, *общая формула которых выражается C^nX^{2n+2}* , совершенно лишены способности прямо соединяться с хлором, бромом, водородом, хлористоводородной кислотой. . . или вообще с X^2 .

[38] Под буквой X следует разуметь атомы водорода, хлора, брома, их аналогов и группу $[HO]$, эквивалентную одному атому хлора*. X^2 может быть также равен O или S , но лишь в том случае, когда этот кислород или сера составляют часть радикала. То, что мы здесь утверждаем для соединений углерода с телами, выражаемыми X^{2n} , уже было замечено Франкландом и развито Кагуром для металлческих и металлоорганических соединений. Мышьяк, например, образует соединения, принадлежащие к рядам AsX^3 (очень прочные), AsX^5 (менее прочные) и AsX^7 (очень не прочные): $X = Me (=CH^3)$, H , Cl , $[HO]$ и т. д. Для ряда AsX^5 , например, известны следующие члены: $AsMeCl^4$, $AsMe^2Cl^3$, $AsMe^3Cl^2$, $AsMe^4Cl$, $AsMe^4 [HO]AsMeO[HO]^2$, $AsMe^2O[HO]$ и т. д. Соединения, которые не достигли предела AsX^3 (например какодил) или предела AsX^5 (например $AsMe^3$) способны соединяться прямо с O , Cl^2 , HCl , MeJ и т. д. и являются металлоорганическими радикалами.

Что касается соединений, принадлежащих к *предельному ряду* C^nX^{2n+2} , то можно привести для примера следующие тела:

а) Углеводороды, гомологичные болотному газу C^nH^{2n+2} и его производные, полученные замещением.

б) Гомологи этила и метила $(C^nH^{2n+1})^2 = C^mH^{2m+2}$ и их производные.

[39] в) Спирты, гомологичные древесному спирту $C^nH^{2n+1}[HO]$. При сравнении спиртов с соответствующими им углеводородами, видно, что этот переход совершается путем замены водорода на группу $[HO]$. Хотя спирт отличается от углеводорода на лишний O , однако этот кислород нельзя подразумевать под X , так как он обра-

* Хлористый ацетил C^2H^3OCl и уксусная кислота $C^2H^3O[HO]$, глицерин $C^3H^5[HO]^3$, монохлоргидрин $C^3H^5[HO]^2Cl$, бихлоргидрин $C^3H^5[HO]Cl^2$ и трихлоргидрин $C^3H^5Cl^3$ и т. д. Как очевидно группа $[HO]$ не что иное, как остаток типа $H^2O = H[HO]$.

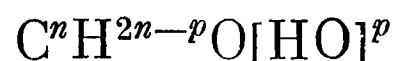
зует в этом случае с водородом цельную группу [НО], которая = Х, как сам Н. Эта группа определяет, как известно (по Вюрцу), атомность тела (гидратов: спиртов, кислот и т. д.), то есть выражает число атомов водорода, за счет которого образуются ангидриды, хлорангидриды, эфиры, амиды и т. д. Таким образом, она не включает кислорода, содержащегося в радикале тела. Этот кислород определяет только основность кислот, он эквивалентен Н², следовательно Х². Наконец для того, чтобы не спутать в случае ангидридов типический и радикальный кислород, мы будем отмечать первый, ставя его в скобки [О], так как он = [НО]²—Н²О.⊙ Это значит, что его не следует учитывать при составлении показателя у выражения Х; например: этиловый эфир будет обозначаться формулой (С²Н⁵)²[О], также уксусный ангидрид (С²Н³О)²[О] = С⁴Н⁶О²[О]. Оба они относятся поэтому к ряду СⁿХ²ⁿ⁺².

г) Гликоли СⁿН²ⁿ[НО]², их хлорангидриды СⁿН²ⁿ[НО]Сl и СⁿН²ⁿСl², эфиры например, (С²Н⁴)(С²Н⁵)²[О]² = С⁶Н¹⁴[О]². Окись этилена С²Н⁴[О] и ее гомологи принадлежат к ряду СⁿХ²ⁿ.

[40] д) Глицерин С³Н⁵[НО]³ и его производные, имеющие формулу С³Н⁵Х³.

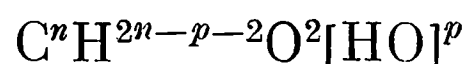
е) Маннит С⁶Н⁸[НО]⁶.

ж) Одноосновные кислоты общей формулы:



Полагая $p = 1$, мы получим жирные кислоты СⁿН²ⁿ⁻¹О[НО]; если $p = 2$, получают гликолевую кислоту С²Н²О[НО]² и ее гомологи; если $p = 3$, — глицериновую кислоту С³Н³О[НО]³ и ее гомологи и т. д.

з) Двuosновные кислоты, которые принадлежат к предельному ряду, имеют общую формулу:



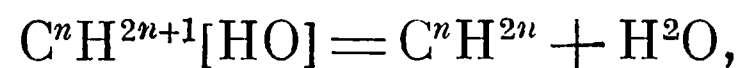
например * щавелевая кислота — С²О²[НО]², яблочная кислота —

* В этом выражении p не может быть равным 1, потому что во всех известных случаях число атомов кислорода, содержащихся в радикале (кислот), не превосходит числа, выражающего атомность тел, т. е. числа группы [НО] или типического [О].

$C^4H^3O^2[HO]^3$, винная кислота — $C^4H^2O^2[HO]^4$, слизевая кислота — $C^6H^4O^2[HO]^6$ и ее гомологи.

и) Трехосновные кислоты $C^nH^{2n-p-4}O^3[HO]^p$, например лимонная кислота $C^6H^4O^3[HO]^4$

Все тела, принадлежащие к вышеназванным (предельным) рядам, как мы только что сказали, лишены способности вступать в прямые соединения с группами, подразумеваемыми под выражением X, они не претерпевают никаких других превращений, кроме разложения на целые части, например:



или путем замещения X на какой-нибудь X^1 , например: $C^2H^5[HO]$ превращается путем окисления в $C^2H^3O[HO]$, $C^2H^2O[HO]^2$ и т. д. *Все [41] тела, принадлежащие к рядам C^nX^{2n} , $C^nX^{2n-2} \dots C^nX^{2n-2m}$, рядам низшим, чем C^nX^{2n+2} , кроме того, что обнаруживают реакции разложения и замещения, могут прямо соединяться с X^2 , $X^4 \dots X^{2m+2}$ и таким образом они стремятся приблизиться или достичь предела C^nX^{2n+2} рядов органических тел.*

К ряду C^nX^{2n} относятся следующие тела:

а) Этилен C^2H^4 и его гомологи C^nH^{2n} . Действительно этилен (и его гомологи) обнаруживают хорошо заметную тенденцию соединяться с X^2 , а именно: Cl^2 , Br^2 , J^2 , HJ , $H[HO] \dots$ Во всех этих случаях получаются тела, принадлежащие к предельному ряду C^nX^{2n+2} .

б) Аллиловый спирт $C^3H^5[HO]$, его производные, имеющие формулу C^3H^5X , и их гомологи. Эти тела могут соединяться с X^2 ; например C^3H^5J превращается, как известно, в $C^3H^5Br^3$, $C^3H^5Hg^2J$ и т. д.

в) Ангидриды гликолей, например, окись этилена $C^2H^4[O]$. Ангидриды двуосновных кислот, например, янтарный ангидрид $C^4H^4O^2[O]$ суть того же рода.

г) Быть может альдегиды кислот принадлежат к предельному ряду.

д) Одноосновные кислоты $C^nH^{2n-p-2}O[HO]^p$, например, акриловая кислота $C^3H^3O[HO]$ и ее гомологи. Глиоксиловые кислоты $C^2O[HO]^2$ (?),[⊙] пировиноградная $C^3H^2O[HO]^2$, рициоловая $C^{18}H^{32}O[OH]^2$ и т. д. суть того же рода и могут рассматриваться как альдегиды кислот: щавелевой, малоновой, янтарной и т. д.

е) Двуосновные кислоты $C^nH^{2n-p-4}O^2[HO]^p$, например, фумаровая кислота $C^4H^2O^2[HO]^2$, итаконовая $C^5H^4O^2[HO]^2$, камфарная кислота $C^{10}H^{14}O^2[HO]^2$ и т. д. [42] Опыты г-на Кекуле совсем недавно показали самым блестящим образом, с какой легкостью фумаровая кислота соединяется с $X^2 = Br^2$, H^2 , HBr^* и превращается в кислоту янтарную и ее производные, которые являются телами предельными.

ж) Трехосновные кислоты, например, аконитовая $C^6H^3O^3[HO]^3$. Тела, принадлежащие к ряду C^nX^{2n-2} , например, аллил C^6H^{10} , ацетилен C^2H^2 , камфол $C^{10}H^{17}[HO]$, сорбиновая кислота $C^6H^7O[HO]$, меллитовая $C^4O^2[HO]^2$, могут соединяться с X^2 или с X^4 .

К телам ряда C^nX^{2n-4} принадлежит скипидар $C^{10}H^{16}$, который, как известно, соединяется с X^2 , X^4 и даже с X^6 . Кислоты пиромеконовая $C^5H^2O[HO]^2$, хелидоновая $C^7HO^3[HO]^3$, меконовая $C^7O^3[HO]^4$, коменовая $C^6HO^2[HO]^3$ и пиромеконовая $C^5H^2O[HO]^2$ являются также членами ряда C^nX^{2n-4} .

К ряду C^nX^{2n-6} принадлежит большая часть тел, обычно известных под именем *ароматических*, например: бензин C^6H^6 ,[⊙] бензоен C^7H^8 ,[⊙] хлорбензоен C^7H^7Cl , бензиловый спирт $C^7H^7[HO]$. Кислоты: бензойная $C^7H^5O[HO]$, хлорбензойная $C^7H^4ClO[HO]$, салициловая $C^7H^4O[HO]^2$, галловая $C^7H^2O[HO]^4$, фталевая $C^8H^4O^2[HO]^2$, вератриновая $C^9H^7O[HO]^3$, холевая $C^{24}H^{36}O[HO]^4$, оксикарболовая $C^6H^4[HO]^2$ и т. д. Способность этих тел соединяться с X^2 , X^4 , X^6 и X^8 до настоящего времени была хорошо показана только для бензина.

[43] Заметим еще, что тела могут достигать или приближаться к пределу C^nX^{2n+2} не только присоединяя X^{2m} , но еще и через потерю части углерода. Например, этилен, накаленный до высокой температуры, выделяет половину своего углерода и превращается в CN^4 — тело предельное. Точно также нафталин, принадлежащий к очень низкому ряду C^nX^{2n-12} , превращается при окислении в кислоты — щавелевую и фталевую. Первая есть тело предельное — вторая значительно приблизилась к пределу, так как принадлежит к ряду C^nX^{2n-6} .

* Принимая во внимание то, что было сказано в предыдущем примечании, можно предвидеть, что фумаровая кислота и т. д., подобно кислоте глиоксиловой, не достигла бы предела присоединением кислорода к радикалу.

Из всего изложенного выше видно, что, основываясь на теории пределов органических рядов, можно во многих случаях предвидеть сродства, которыми одарены тела по отношению к тому или другому соединению.

Что касается влияния, которое может оказывать азот на предел органических соединений, то развитие этого предмета я должен отложить до другого раза.

*(Mélanges physiques et chimiques,
1861, т. V, кн. 1, стр. 37—43)*

ПРИЛОЖЕНИЯ



ОТ РЕДАКТОРА-СОСТАВИТЕЛЯ

Необходимость издать важнейшие труды Дмитрия Ивановича Менделеева по периодическому закону в серии «Классики науки» давно назрела. В данное издание включены пятнадцать работ Менделеева, которые могут быть отнесены к числу классических. В дальнейшем они именуются основными статьями или просто *статьями*. Они располагаются в хронологическом порядке в первой части этого тома.

Первые восемь статей посвящены непосредственному открытию периодического закона. Из них статьи 1 и 2 представляют первую публикацию только что сделанного 17 февраля 1869 г. открытия; они содержат общую формулировку периодического закона, гласящую, что свойства элементов определяются их атомным весом. В двух следующих статьях (3 и 4) отражена дальнейшая разработка открытия — здесь физические и химические свойства (соответственно атомные объемы и состав высших солеобразующих окислов) введены как функции атомного веса. В трех следующих статьях (5, 6 и 7) представлено завершение сделанного открытия, доведение его до создания «Естественной системы элементов» и до выведения из нее логических следствий, касающихся исправления атомных весов у известных элементов и предсказания свойств не открытых еще элементов. Статья 8 посвящена распространению периодического закона на перекиси в порядке продолжения одной из предыдущих статей (ст. 4).

Следующие четыре статьи посвящены защите и проверке периодического закона на практике. Из них статьи 9 и 10 показывают подтверждение исправленного веса иттрия и церия с его спутниками, а статьи 11 и 12 — подтверждение предсказания свойств экаалюминия (галлия) и экабора (скандия).

Последние три статьи посвящены теоретическому обобщению и дальнейшему развитию того, что дала наука за десятилетия, последовавшие за открытием периодического закона; такого рода обобщения даны в виде фарадеевского чтения (ст. 13), сводной статьи энциклопедического характера (ст. 14) и центральной главы в главном произведении Менделеева «Основы химии» (ст. 15).

Кроме перечисленных классических трудов по периодическому закону, в данное издание в виде добавлений к основному тексту включен еще ряд материалов — статей и рефератов, а также извлечений из книг Менделеева. Эти материалы именуются *добавлениями*; они не могут быть отнесены к числу классических работ по периодическому закону по той причине, что либо не носят характера законченных классических трудов, а представляют собой лишь фрагменты из различных изданий «Основ химии» (доб. А, В, Е, частично доб. F, G, H) или письма и заметки полемического характера (доб. С), или же очень краткие рефераты сделанных Менделеевым сообщений (доб. I, частично — доб. G), или же, наконец, не касаются непосредственно только периодического закона, а посвящены более общим взглядам на строение и свойства вещества (доб. D, F, H, J). В добавления, а не в число самих классических трудов по периодическому закону, включена большая работа Менделеева о мировом эфире, поскольку ее исходная посылка не подтвердилась дальнейшим развитием науки, а также статья «Золото из серебра», носящая сугубо полемический характер.

Хотя перечисленные дополнительные материалы не могут быть отнесены, таким образом, к классическим работам Менделеева по периодическому закону, тем не менее они представляют огромный интерес для понимания того, как, во-первых, эволюционировали взгляды Менделеева на периодический закон под влиянием дальнейшего развития науки, и, во-вторых, как они были связаны с общим учением Менделеева о веществе, о химических элементах и их соединениях.

Доб. А показывает, как видоизменялась периодическая система элементов и ее табличная форма на протяжении 36 лет с момента ее открытия (в восьми изданиях «Основ химии»). В доб. В собраны мысли Менделеева о периодическом законе, высказанные в последнем выпуске изд. 1 «Основ химии»; по времени их написания и по их содержанию эти мысли перекликаются с тем, что сказано в статьях 5, 6 и 7. Доб. С объединяет выступления Менделеева в иностранной (немецкой и французской) печати с выяснением подлинной истории открытия периодического закона.

В доб. D включены две статьи Менделеева из Энциклопедического словаря Брокгауза и Ефрона, тесно примыкающие к его статье о периодическом законе (ст. 14). Доб. E составляют фрагменты из изд. 8 «Основ химии», где обобщаются данные проверки периодического закона на практике; эти фрагменты, равно как и другие фрагменты из того же издания «Основ химии», вошедшие в доб. F, G и H, находятся в тесной связи со статьей 15. Доб. F объединяет заметки и выступления Менделеева, направленные главным образом против идеи единства и превращаемости элементов и находящиеся поэтому в связи с его статьей 13. В доб. G входят высказывания Менделеева по поводу открытия аргона, связанные в этой части со статьей 14, и открытия радиоактивности. Сюда включена также упоминавшаяся уже работа о мировом эфире, поскольку в своей основе она опирается на оба названные открытия. Доб. H включает в себя работы, которые могут быть названы классическими, но которые посвящены не специально периодическому закону, а общему учению о веществе и о его строении. В доб. I входят краткие авторефераты работ, посвященных периодическому закону. Последнее добавление (доб. J) охватывает собой четыре работы, написанные еще до открытия периодического закона и послужившие подготовкой к его открытию. Эти работы выбраны так, чтобы иллюстрировать мысль Менделеева, высказанную в «Основах химии» (ст. 15) о том, каковы «четыре стороны дела», характеризующие существо периодического закона и вместе с тем историю подготовки его открытия. Из них «Изоморфизм» прямо связан со статьей 15, «Удельные объемы», кроме того, — со статьей 3, «Атомные веса» — со статьями 2 и 7, «Формы соединений» — со статьями 4 и 8.

Внутри каждого раздела добавлений (в доб. A, B, C и т. д.) статьи, рефераты и фрагменты, вошедшие в этот раздел, располагаются в хронологической последовательности.

В конце каждой работы Менделеева курсивом в скобках указывается издание, в котором работа была опубликована. Если не сделано оговорки, то значит, что печатаемый в данной книге текст взят из указанного источника.

Статьи 5 и 7 и добавление 3с печатаются по русским рукописным оригиналам, хранящимся в Музее-архиве Д. И. Менделеева при ЛГУ, с учетом тех изменений, которые были сделаны Д. И. Менделеевым при переводе этих работ на немецкий язык.

В данный том вошли лишь те работы, которые были опубликованы при жизни их автора. Исключение составляет только одна статья 9, которая осталась неопубликованной; она была сообщена

на заседании РХО 2 декабря 1871 г. и ее краткий реферат был тогда же напечатан в ЖРХО (см. доб. 1i). Ввиду ее важности она включена в число классических трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону.

Для иллюстрации процесса работы Менделеева над периодическим законом приведено несколько фотокопий с рукописей Менделеева, связанных с текстом печатных его трудов и раскрывающих до некоторой степени «лабораторию» его научного творчества. Расшифровка их и пояснения к ним даны в книге: Д. И. Менделеев, Научный архив, т. I, изд. АН СССР, 1953 г.

Комментарии составляют: во-первых, характеристики, данные своим работам самим Д. И. Менделеевым; во-вторых, краткие примечания к работам Менделеева (основным статьям и добавлениям), а также к помещенным в этой книге фотокопиям; в-третьих, некоторые сведения из научной биографии Менделеева, главным образом в связи с его работой над периодическим законом, с подразделением этой работы на четыре основные этапа; в-четвертых, обзорная статья о значении сделанного Менделеевым великого открытия как в его историческом разрезе, так и в свете современной науки.

То место в тексте работ Менделеева, к которому следует примечание (за исключением примечаний к фотокопиям и к отдельным работам в целом), отмечается значком ©. Если к одной и той же странице текста следуют несколько примечаний, то каждое следующее примечание выделяется в виде отдельного абзаца, начинающегося со значка ©. Страницы, к которым делаются примечания, указываются и по данному тому — в скобках, курсивом, в конце примечания, напр.: (*Стр. 45*), и по тем изданиям, где соответствующая работа была опубликована, — без скобок, жирным шрифтом, в начале примечания, напр.: **К стр. 27**.

Колонтитулы четных страниц содержат названия разделов книги: «*Основные статьи*», «*Добавления*» и т. д. Колонтитулы нечетных страниц содержат названия самих работ с указанием порядкового номера соответствующей статьи или добавления. Когда колонтитулы гласят: «*Примечания к основным статьям*» или «*Примечания к добавлениям*», то в них указываются страницы данного тома, к которым делаются соответствующие примечания, напр.: «**К стр. 36—42**».

В конце книги помещен справочный материал в виде указателей и списков. Сюда относятся: библиографический указатель трудов Менделеева по периодическому закону; список сокращенных назва-

ний, встречающихся в этих трудах; список устарелых терминов и символов, которыми пользовался Менделеев в своих более ранних работах. Так как Менделеев ставил цифры в химических формулах вверху символов элементов, как это делалось в его время многими химиками, то этот способ написания формул сохранен в его работах, вошедших в данный том.

В самом начале тома (см. стр. 6 на обороте шмуцтитула — против листа с заглавием „Основные статьи“) помещены редакционные обозначения.

С той целью, чтобы читатели могли, по желанию, иметь не только *избранные* труды Менделеева по периодическому закону, но и *полное собрание* его работ по этому вопросу, было признано целесообразным издать дополнительный том в этой же серии („Классики науки“), который содержал бы все остальные работы Менделеева, так или иначе касающиеся периодического закона (исключая лишь „Основы химии“). Одновременно намечено издание отдельной книги, содержащей соответствующие фрагменты из всех восьми изданий „Основ химии“. В тех случаях, когда к тексту работ, вошедших в данный том, следуют комментарии, помещаемые в дополнительном томе, в соответствующем месте текста ставится удвоенный значок ©. Во всем остальном данный том представляет собою вполне законченное издание, которым можно пользоваться (без дополнительного тома) как собранием избранных трудов Менделеева по периодическому закону.

В составлении данного тома принимала самое активное участие Г. Н. Ченцова, отдавшая много сил делу разработки менделеевского научного наследства.

КОММЕНТАРИИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА К СВОИМ РАБОТАМ ПО ПЕРИОДИЧЕСКОМУ ЗАКОНУ *

К основным статьям

Статья 1: «Первые мысли о периодичности вложены мною в листок № 43, который 1 марта 1869 г. был послан многим ученым» (стр. 53, № 43).

«Опыт системы элементов. 1869». — «Это то же, что № 43 — по-русски» (стр. 111, № 327).

Статья 2: «Первое сообщение (№ 42) сделано 6 марта 1869, в заседании Химического общества (см. Журн. Русск. Хим. Общ., I—35) и напечатано в том же томе «Журнала» (стр. 60—77, см. № 42)» (стр. 53, № 42).

Статья 3: «Это сообщение считаю очень важным для истории периодической законности. Хотя мне потом многое стало яснее, но удельные объемы простых тел (но не элементов — это очевидно) тогда мне были явственны, а это было гораздо ранее Лотара Мейера (см. № 40—49)» (стр. 93, № 228).

Статья 4: «В октябре в том же Обществе сообщено было об окислах элементов. . .» (стр. 53, № 41).

Общее замечание о статьях 1, 2, 3 и 4: «Эти заявления считаю и поныне твердыми основаниями всего учения о периодичности

* Приведенные здесь характеристики и оценки даны Д. И. Менделеевым в составленном им «Списке моих сочинений» (февраль 1899 г.). «Список» опубликован в томе I «Архива Д. И. Менделеева», Ленинград, 1951 г., на страницы которого (в скобках) делаются ссылки. Одновременно (в тех же скобках) указывается порядковый номер данной работы (основной статьи или добавления) в «Списке».

элементов. Это определило мое положение в науке окончательно. См. № 228» (стр. 53).

Статья 5: «Еще не кончив «Основ химии» (что брало тогда все мое время), я кое-что сделал для церия и найденное было затем принято всеми. Браунер был из первых» (стр. 54, № 44).

Статья 6: «Это есть более подробное развитие № 42-го, но я решился его сделать, чтобы тем утвердить периодичность элементов. Это был риск, но правильный — и успешный» (стр. 54, № 46).

Статья 7: «Это лучший свод моих взглядов и соображений о периодичности элементов и оригинал, по которому писалось потом так много про эту систему. Это причина главная моей научной известности, потому что многое оправдалось гораздо позднее» (стр. 54, № 47).

Статья 8: «См. „Журн. Русск. Хим. Общ.“, томы I, II, III и следующие, где в протоколах заседаний много моих мелких сообщений, например о *перекисях* (III—284), о *кристаллизационной воде* (III—249) и т. п. Они вошли в новейшие выпуски (издания) „Основы химии“» (стр. 56).

Статья 9: см. статью 8. Особая характеристика отсутствует.

Статья 10: «Возражения и сомнения давали мне повод получать уверенность в справедливости периодического закона, но я редко отвечал и тогда (в эту эпоху) уже не любил диспут, считая его бесплодным» (стр. 54—55, № 48).

Статья 11: «Эта статья показывает как мою научную смелость, так и мою уверенность в периодическом законе. Все оправдалось. Это мое имя» (стр. 91, № 222).

Статья 12: «Заметки по периодичности элементов» — «О редких элементах, Ве и другие» (стр. 70, № 119).

Статья 13: «Сюжет мне почти назначили» (стр. 79, № 165).

Статья 14: «Писал для того, чтобы сказать об Ar, J и др.» (стр. 105, № 292).

«Статьи мои в „Энциклопедическом словаре“ Ефрона: *Нефть*, *Периодическая законность* химических элементов...» — «Ряд статей, в каждой из которых сказалось что-то мое собственное» (стр. 126, №№ 379—385).

Статья 15: В «Списке моих сочинений» характеристика отсутствует. В дневниковой записи 10 июля 1905 г. (сделанной одновременно с окончанием подготовки 8-го издания «Основ химии») сказано: «Эти „Основы“ — любимое дитя мое. В них — мой образ, мой опыт педагога и мои задушевные мысли. . . В „Основы химии“ вложены мои духовные силы и мое наследство детям. И в печатаемом теперь 8-м издании есть кое-что ценное» (стр. 35).

К добавлениям

Добавления А: (по поводу отдельных изданий «Основ химии»). «Каждое издание дополнялось и переделывалось, но более 5-е и 6-е» (стр. 115—116, №№ 350—353).

4-е издание: «Издание исправлял и переделывал. . .» (стр. 68, № 113).

5-е издание: «Это издание много переработано мною самим. С него сделаны были немецкий и английский переводы» (стр. 80, № 170).

6-е издание: «Это издание сильно переделано. . .» (стр. 98, № 250).

7-е издание: «Это 7-е издание особенно сильно переделано и дополнено. С него 3-ье английское издание» (стр. 128, № 393).

Добавления В: (по поводу 1-го издания «Основ химии»). «Писать начал, когда стал после Воскресенского читать неорганическую химию в университете и когда, перебрав все книги, не нашел, что следует рекомендовать студентам. Писать заставляли и многие друзья, напр. Флоринский, Бородин. Писавши, изучил многое, напр.— Mo, W, Ti, Ur, редкие металлы. Начал писать в 1868 г. Вышло всего 4 выпуска, и когда (1871) выходил последний — первого уже не было. Так как издавал сам, то получились и средства, а потом эта книга дала мне главный побочный доход — новыми изданиями. Тут много самостоятельного в мелочах, а главное — периодичность элементов, найденная именно при обработке „Основ химии“» (стр. 52—53, № 39 и 40).

Добавления С: Доб. 1с. «Приоритетные вопросы мало меня интересовали всегда, тем не менее я должен был иногда их касаться (см. № 105)» (стр. 54, № 45).

Доб. 2с. «Жил тогда в Ницце. Переводила Л. И. Жербина. Предисловие писал особо для Кеневилля» (стр. 96, № 241).

Доб. 3с. «Эту полемику приоритетов — я терпеть не могу, но меня немцы принуждали отвечать (см. № 45)» (стр. 67, № 105).

Добавления D: см. статью 14. Особая характеристика отсутствует.

Добавления E: См. статью 15.

Добавления F: Доб. 1f. «О единстве вещества». — «Заметка, выражающая мое внутреннее убеждение довольно ясно» (стр. 77, № 154).

Доб. 2f. «Писал по желанию и просьбе Тарханова для 1-й книжки нового журнала» (стр. 101, № 267).

Доб. 3f. Характеристика отсутствует.

Доб. 4f. См. статью 15.

Добавления G: Доб. 1g и 2g. Характеристика отсутствует.

Доб. 3g. «Статья эта писана довольно спешно, но попала в момент и была переведена и толковали всюду в последующие годы» (стр. 130, № 406).

В «Биографических заметках о Д. И. Менделееве» сказано по поводу этой статьи: «Писал статью об эфире. Ее потом воспроизводили даже на эсперанто, а я считаю не важною» (Архив, т. I, стр. 26—27).

Доб. 4g и 5g. См. статью 15.

Добавления H: Доб. 1h. «Выбрал — закон замещения. Написал быстро, чтоб успели перевести» (стр. 78—79, № 164).

Доб. 2h. «Эту статью написал по желанию издателя и друзей. Я очень рад, что сделал это» (стр. 103, № 283).

Доб. 3h—5h. См. статью 15.

Добавления I: Доб. 1i. В том случае, когда ссылки на рефераты у Менделеева имеются, они даются вместе с характеристиками полных работ (см. статьи 2 и 4).

Доб. 2i. «О законе теплємкости и сложности угольной частицы» — «Эти заметки, как и многие иные, сделаны по поводу составления „Основ химии“. Здесь впервые доказывается, что уголь должен представлять C_n , где n велико» (стр. 56, № 53).

«1) Об удельном объеме хлористых соединений. . . и 2) О кристаллизационной воде» — «Краткие замечания о длинных сообщениях, сделанных на съездах в Киеве и Москве» (стр. 59—60, № 70 и 71) (см. также замечания о статье 8).

«Надсерная кислота Бертелло» — «Она хотя и обладает свойством кислоты — все же перекись, и это главное, что надо было сказать, чтоб не дать шататься периодическому закону» (стр. 68, № 111).

«О законе замещений» — «Считаю это сообщение, легшее в основание моего Лондонского чтения, немаловажным» (стр. 70, № 121).

На остальные рефераты характеристики отсутствуют.

Добавления J: Доб. 1j. «В Главном Педагогическом институте требовалась при выходе диссертация на свою тему — я избрал изоморфизм, потому что заинтересовался тем, что нашел сам в {№} 1 и 2, и предмет казался мне важным в естественно-историческом отношении (сличи стр. 37, 38 и др.). Составление этой диссертации вовлекло меня более всего в изучение химических отношений. Этим она определила многое. Писана она была в 1854—1855 гг.» (стр. 43—44, № 3).

Доб. 2j. «В августе 1855 г. поехал учителем в Симферопольскую гимназию, в октябре перебрался учителем лицейской гимназии в Одессе, а в июле 1856 г. поехал в Петербург, чтоб магистривать, весной сдал экзамены, а в сентябре защищал диссертацию „Удельные объемы“, но ее не явилось тогда в печати (не на что было издать), а явились только „Положения“, где уже видна самостоятельная моя точка зрения и то, что иду за Жераром» (стр. 45, № 9).

Доб. 3j. «Хотя статья эта есть простой пересказ того, что было на Конгрессе, но в ней не только сказалось мое отношение к теоретическим вопросам химии и мое присоединение к Жерару и Канницаро, но и способ доказательства, редко или немногими в то время понимавшийся. На Конгрессе я сблизился с Дюма, Вюрцем, Канницаро, жил с Зининым, Бородиным и Шишковым, из Карлсруэ с двумя первыми поехал в Швейцарию» (стр. 48—49, № 23).

Доб. 4j. «Возвратившись из-за границы и начав чтения Органической химии, я стал ее писать и тогда формулировал понятие о пределе, следуя за идеями Франкланда. Думаю, что эта статья дала мне более предшествующих веса между химиками, т. е. показала самостоятельность зрелую» (стр. 49, № 24).

ПРИМЕЧАНИЯ К ОСНОВНЫМ СТАТЬЯМ *

К статье 1

Здесь помещен текст первой публикации открытия, сделанного Менделеевым 17 февраля 1869 г. Таблица была составлена в тот же день и затем отпечатана в типографии на отдельном листке; 1 марта 1869 г. она была разослана многим отечественным и зарубежным химикам.

На *ф. 1* представлен черновой вариант таблицы, отразившей процесс поисков и составления системы элементов. На *ф. 2* — та же таблица, лишь переписанная набело для отсылки в типографию, в набор. Следовательно, обе фотоконии изображают два этапа, следующие непосредственно один за другим: 1) открытие периодической системы элементов и 2) первое ее оформление. В промежутке между 17 и 28 февраля Менделеев внес следующие изменения при корректуре: 1) в самой таблице он опустил предполагавшиеся первоначально элементы «? $=8$ » и «? $=22$ », стоявшие в ряду Н, Си, Аг и Нг между Н $=1$ и Си $=63,4$; 2) во французском издании листка он изменил дату на 1.III.1869 г., что было связано либо с переводом даты открытия (17.II) на новый стиль, либо с тем, что 1.III (по ст. ст.) был отпечатан и разослан этот листок химикам; 3) в русском издании слова «Д. Менделеева» перенесены вниз и превращены в подпись, в связи с чем, по-видимому, снята стоявшая здесь первоначально дата (17.II.1869 г.). О символике см. в конце книги.

К статье 2

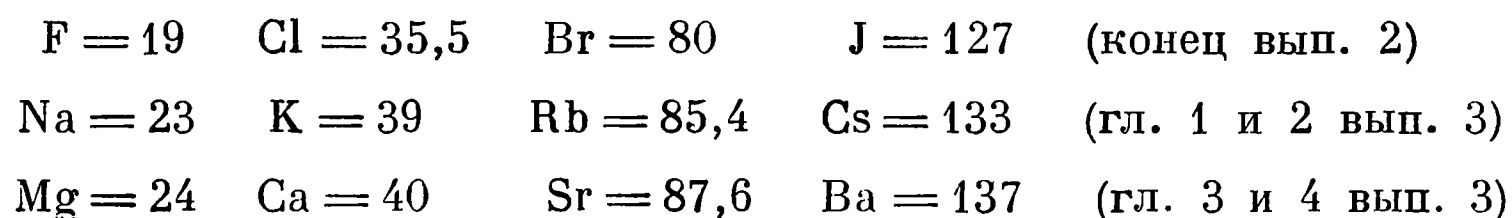
Статья написана во второй половине февраля 1869 г. Доложена 6 марта 1869 г. в РХО Н. А. Меншуткиным ввиду отъезда Менделеева из СПб. Журнал со статьей вышел в свет в мае 1869 г.

К стр. 63 (подлинника). Менделеев ставит числовые индексы в химических формулах не внизу символа соответствующего элемента, как это принято делать теперь, а вверху. (*Стр. 13* данного тома).

К стр. 65. Здесь и далее «циркон» (при обозначении элемента) означает цирконий. (*Стр. 16*).

* Жирным шрифтом в начале прим.: **К стр. 63**, также и в тексте прим. указываются стр. первоисточника. Курсивом в скобках в конце прим.: (*Стр. 13*), также и в тексте, — стр. этого тома. В колоннитулах указывается, каким стр. этого тома следуют здесь примечания: *К стр. 16—22* и т. д.

⊙ Составление «Основ химии» Менделеев начал еще в 1868 г. В марте 1869 г. он выпустил вып. 2 изд. 1, к которому приложил свой «Опыт системы элементов» (см. доб. 1а). Однако этот «Опыт» был составлен не при написании вып. 2 «Основ химии», а при работе над первыми главами вып. 3 (писались в начале 1869 г.), посвященными щелочным и щелочноземельным металлам, а также теплотемкости. В ходе изложения этих глав щелочные металлы были сопоставлены, с одной стороны, со щелочноземельными по величине их атомных весов, и, с другой стороны, с галоидами, которыми был закончен предыдущий выпуск «Основ химии» (вып. 2), — (тоже по величине их атомных весов). Такое сопоставление непосредственно приводило к образованию трех важнейших рядов будущей периодической системы элементов:



Это давало ключ к составлению всей системы элементов. (Стр. 16)

К стр. 67. Приведена часть короткой таблицы вертикального типа (группы записаны в виде столбцов). На ф. 3 (стр. 19) изображен такого рода вариант системы, составленный Менделеевым в то время, когда он писал ст. 2. В статью включены первые три ряда элементов, изображенные на ф. 3 (до включения в таблицу Cr и Mn) и ниже ряд Ag—J. Сравнительный анализ ф. 1 и 2 и ф. 3 доказывает, что таблица на ф. 3, а следовательно, и ряды элементов, приведенные на стр. 67 ст. 2, составлены позднее, чем таблицы на ф. 1 и 2, а следовательно, позднее чем ст. 1. Слова «первая проба» относятся, по-видимому, к составлению таблицы, изображенной на ф. 3. (Стр. 18).

⊙ Табличка из шести групп воспроизводит центральную часть черновой таблицы (см. ф. 1). (Стр. 20)

К стр. 69. В примечании приведен вариант длинной таблицы — горизонтального типа. В оригинале в этой таблице имелись опечатки: 1) был пропущен Ca (исправление этой опечатки см. на стр. 398); 2) строка с Cr, Mo стояла не под строкой с V, Nb, Ta, а над ней. (Стр. 22)

К стр. 70. В тексте дана «длинная» таблица, в примечании — «короткая», обе — горизонтального типа. На ф. 4 (стр. 25) изображено сдваивание рядов элементов при переходе от «длинной» таблицы к «короткой». Такой переход намечался у Менделеева уже при самом открытии периодического закона (см. зачеркнутые места на ф. 1); сейчас же после этого открытия в процессе написания ст. 2 «короткий» вариант таблицы элементов был достаточно подробно разработан. В результате приема, изображенного на ф. 4 в виде ломаной линии и примененного к «Опыту системы элементов», произведены следующие перестановки: 1) Cu=63 поставлена между K=39 и Rb=85, а Ag=108 — между Rb=85 и

Cs=133; 2) Zn=65 поставлен между Ca=40 и Sr=87, а Cd=112 — между Sr=87 и Ba=137. Следовательно, получилась табличка:

	F	Cl		Br		J
I.i	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs
	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba

После перенесения ряда галоидов вниз таблицы и дальнейших перестановок получилась укороченная таблица, напечатанная в примечании на стр. 22. На ф. 5 (стр. 25) изображена такого рода преобразованная таблица, на основе которой составлена укороченная таблица, помещенная стр. 22: в ней нижний ряд цифр указывает атомные веса тех элементов, которыми заканчивается каждый столбец; при этом символы самих элементов указаны не всегда (когда они только подразумеваются Менделеевым, они ниже взяты нами в скобки):

F	Cl	(NiCo)	Br	(Pd)	J	(?)	(Hg?)	(?)
19	35,5	58	80	106	127	160	190	220.

В оригинале вместо 106 (у палладия) стояло 190 (опечатка); последние три цифры относятся к неизвестным еще элементам; возможно, однако, что вместо 190 (под Hg?) должно было стоять 199 (для Os) или 200 (для Hg). (Стр. 22)

К стр. 71. В оригинале вместо Pt стоит Pb (исправление опечатки см на стр. 399). (Стр. 23)

⊙ В оригинале опечатка: вместо «членах» стоит «числах». (Ее исправление см. на стр. 399). (Стр. 23)

⊙ В оригинале напечатано «пастоит». (Стр. 24)

⊙ В примечании приведен еще один вариант длинной таблицы горизонтального типа, полученный как следствие из спиральной таблицы. В оригинале имеется опечатка: пропущен W. (Стр. 24)

К стр. 72. Приведены три столбца из короткой таблицы, соответствующей ф. 3, и, отчасти, зачеркнутому на ф. 1. (Стр. 26)

⊙ О попытке поместить In=75,6 в группу Mg, Zn, Cd см. ниже, ф. 6 в ст. 3. (Стр. 26).

⊙ Все это соответствует таблице на ф. 3 и, отчасти, на ф. 1. (Стр. 26)

К стр. 73. Помещение магния ниже натрия изображено на ф. 4 и 5, а лития выше бериллия — на ф. 5. (Стр. 27)

⊙ Здесь впервые (почти за год до Лотара Мейера) высказано предположение о неточности атомного веса индия (а также Y и Th) и, следовательно, о возможности его исправления в дальнейшем в целях нахождения естественного места для названных элементов в системе элементов. (Стр. 27)

К стр. 75. Поиски места для H в системе отражены на ф. 1 и 2, а также на ф. 6 (см. ст. 3). (Стр. 29)

⊙ В оригинале имеется опечатка: пропущен Cs. (Стр. 30)

© Сравнительно недавно был обнаружен черновой набросок выводов, следующих из ст. 2. Он опубликован в Научном архиве, т. I, стр. 28—29. Первый пункт этих черновых выводов гласил: «Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют периодическую функцию, так что если бы удалось выразить химические свойства каждого элемента числом, и если бы по оси абсцисс отложить пав, а за ординаты принять свойства, то получилась бы волнообразная кривая, изгибы которой представляют сходство очертаний в разных частях кривой». Этот отрывок показывает, что еще в феврале 1869 г., когда писалась ст. 2, Менделеев уже совершенно ясно себе представлял даже графический вид кривой, изображающей периодическую зависимость свойств элементов от их атомного веса. (Стр. 30)

К стр. 76. Речь идет о книге William Odling «A course of practical Chemistry arranged for the use of medical students», 2-d edition, London, 1863. В. Одлинг. Курс практической химии. Перевод Ф. Савченкова, СПб., 1867. (Стр. 30)

К статье 3

Эта статья есть доклад, сделанный 23 августа 1869 г. на 2-м съезде русских естествоиспытателей в Москве.

К стр. 62. Имеется в виду ст. 2. (Стр. 32)

© Неполная таблица соответствует изображенной на ф. 6 (стр. 35) и напоминает ту, которая воспроизведена на ф. 3. По-видимому, вскоре после окончания работы над ст. 2, Менделеев приступил к поискам физической функции от атомных весов и остановился на атомных объемах. На ф. 6 изображена таблица «Уд. веса и уд. объемы», в которой приведены данные, взятые главным образом из магистерской диссертации Менделеева 1856 г. (см. доб. 2j). В ряду Ag—J в одном месте получилось нарушение последовательности убывания удельных весов и, соответственно, роста удельных (атомных) объемов при движении от Ag к J. Таким местом был уран ($U=116$), поставленный первоначально между Cd и Sn. Выпадение свойств урана из общего ряда свойств в ряду Ag—J свидетельствовало о неправильности его помещения в системе между Cd и Sn. В связи с этим Менделеев снял уран с этого места системы. (Стр. 32)

К стр. 63. Имеется в виду ст. 4. (Стр. 33)

К стр. 64. В оригинале стоит: 96 у Nb и 94 у Mo. (Стр. 36)

© Как раз в это время Менделеев заканчивал вып. 3 изд. 1 «Основ химии», посвященный главным образом металлам будущих I и II групп периодической системы элементов и семейству железа. (Стр. 36)

К стр. 65. В связи с работой над удельными объемами летом 1869 г. Менделеев предпринял пересчет величин атомных объемов в соответствии с более поздними и более точными определениями атомных и удельных весов простых тел. Пересчет подтвердил, что уран нельзя ставить между Cd и Sn. На ф. 7 (стр. 37)

отражен итог этого исследования: на месте между Cd и Sn стоит черта; уран отсюда уже снят. Этому соответствует таблица на стр. 65 (короткая, вертикального типа с выделением семейства железа, палладия и платины в особый столбец—будущую VIII группу). Звездочки в ней означают то, что Cu и Ag связывают обе части каждого большого периода. Позднее (см. ст. 5 и последующие) Менделеев будет ставить Ag, Cu и Au в VIII группе, а для связи вторично ставить их в скобках в I группе. (Стр. 38)

К стр. 66. Так как азот и кислород, также как и водород, не были еще в 1869 г. сжижены, а фтор вообще не был еще получен в свободном виде, данные о их удельных весах в жидком или твердом состояниях отсутствовали. Их предположительные удельные веса и атомные объемы вычислялись на основании периодического закона. (Стр. 40)

К стр. 67. Включение тяжелых элементов от Pt до Bi в систему в соответствии с их атомными объемами представлено на ф. 8 (стр. 45), где изображена табличка «Группы по величине атома». Вертикальные черты указывают на отсутствующие элементы; место между Cd и Sn указано как свободное. Это означает, что уже в июне 1869 г. (дата составления таблички, изображенной на ф. 8) Менделеев снял уран с первоначального места в системе (ср. ст. 1). (Стр. 41)

К стр. 68. См. доб. 2i. (Стр. 43)

К стр. 71. Примечание сделано при корректуре в начале 1870 г. Имеется в виду немецкая статья Л. Мейера «Природа химических элементов как функция их атомных весов», напечатанная в VII дополнительном томе *Анналов Либиха* (появилась в свет в марте 1870 г.). В этой статье содержалось графическое изображение зависимости атомных объемов от атомных весов элементов. Позднее этот график получил название «кривой Лотара Мейера». (Стр. 49)

К статье 4

Эта статья есть сообщение, сделанное 2 октября 1869 г. на заседании РХО. Ее продолжением служит ст. 8.

К стр. 14. В оригинале опечатка: вместо RO^3 стоит RO^4 . (Стр. 51)

К стр. 16. Имеется в виду ст. 2. (Стр. 52)

©Приведенная таблица воспроизводит основную часть короткой таблицы элементов в ст. 3 (см. стр. 38.), но без ряда элементов больших периодов, в частности без семейств Fe, Pd и Pt, т. е. будущей VIII группы. Отсутствие в этой таблице указанных семейств объясняется тем, что осенью 1869 г. Менделеев еще не пришел к выводу о существовании высших окислов состава $RO_4 = R_2O_8$, соответствующих номеру VIII группы. Впервые упоминается об этих окислах у Менделеева уже после напечатания вып. 3 «Основ химии». (Стр. 52)

○ Начиная с осени 1869 г. Менделеев проводил в своей университетской лаборатории экспериментальные исследования по определению теплоемкости металлического урана с целью проверки значения его атомного веса. В вып. 3 изд. 1 «Основ химии» уже высказывалось предположение, что $U=240$. (Стр. 52)

К стр. 19. Предположение о существовании водородистых соединений состава RH_5 , в частности, соединений BH_5 и AlH_5 , Менделеев высказывал позднее в ст. 5 (см. таблицу на стр. 66—67) и в ст. 6 (см. таблицу на стр. 76). Впоследствии, однако, он отказался от этого предположения. (Стр. 55)

К стр. 20. В оригинале опечатка: Si и S обменялись местами. (Стр. 57)

К стр. 21. Такого рода идею, соответствующую гипотезе Праута, Менделеев высказывал также в вып. 3 изд. 1 «Основ химии». С точки зрения современной физики эта идея приобретает вполне определенное значение: в части атомного ядра — ядро Ca^{40} есть действительно соединение ядра K^{39} с протоном, т. е. с ядром обычного водорода (${}_1H^1$), а в части атомной оболочки — оболочка Ca представляет собою оболочку K с включением в нее (согласно построению Н. Бора) еще одного электрона (e^-). Но протон (${}_1H^1$) и электрон (e^-) образуют состав одного атома водорода. Таким образом, атом Ca можно представить как соединение атомов $K+H$, но, разумеется, понимаемое не как простое их химическое соединение, но как ядерно-физическое, т. е. как более глубокое и коренное их взаимодействие и проникновение. (Стр. 58)

○ Здесь имеется в виду ст. 2. (Стр. 58)

К статье 5

Эта статья была сообщена 24 ноября 1870 г. в Спб. Академии наук. Напечатана в Бюллетене Академии на немецком языке. Помещаемый здесь русский оригинал ее хранится в Музее-архиве при ЛГУ; он был впервые опубликован в 1953 г. (расшифровка М. Д. Менделеевой). Непосредственным продолжением ст. 4 служит ст. 10.

Свою статью Менделеев напечатал по-немецки, по-видимому с целью ознакомления иностранных ученых с содержанием сделанного им открытия, поскольку кроме кратких рефератов в заграничной химической периодической печати ничего не было о нем напечатано; к тому же реферат первой статьи (ст. 2) был опубликован на немецком языке в сильно искаженном виде.

В тексте ст. 5 указаны страницы, соответствующие статье, напечатанной по-немецки. Приложенные фотокопии (ф. 9—12) показывают, как осенью 1870 г. Менделеев разрабатывал последовательно, шаг за шагом, свою «Естественную систему элементов». Первая из них, ф. 9 (стр. 61), представляет начало составления «Естественной таблицы элементов»: атомные веса изменены пока лишь у In и Ce; атомный вес Th увеличен, но еще недостаточно (не в 2, а пока только в $1\frac{1}{2}$ раза); введена нумерация для первых 5 рядов (на считая «типического»). На ф. 10 (стр. 62/63) отражен следующий затем момент: атомные веса изме-

пены уже [не только у In и Se, но и у Th и U; нумерация рядов продолжена до 6-го ряда. В дальнейшем Менделеев постепенно начал вводить нумерацию для первых семи групп. Далее, на ф. 11 (стр. 63) представлено сочетание и уточнение обеих предшествующих нумераций: все первые 7 групп перенумерованы римскими цифрами, а нумерация рядов распространена еще на два ряда — 7-й и 8-й. Ясно выступили пустующие места, которые должны были бы занять еще не открытые элементы.

Русский рукописный оригинал в дальнейшем именуется «русским текстом».

К стр. 445. После прим.* первоначально в русском тексте шла следующая фраза, опущенная при переводе статьи на немецкий язык: «Краткое извлечение из нее, помещенное в Zeitschr. f. Ch. 1869, стр. {405—406}, составлено редакцией этого журнала, а не мною». (Стр. 59)

○ Вместо слов, заключенных в угловые скобки, в русском тексте стояло: «и не[знал конечно ни подлинного моего сообщения *, ни того, которое сделано было на съезде Ру{сских} ест{ествоиспытателей} **» (здесь звездочки указывают сноски на стр. 59). (Стр. 59)

К стр. 446. После слова «металлов» в русском тексте стояли первоначально две фразы, опущенные при переводе: «Для этой цели устроены мною воздушный и малый ртутный калориметры, которые я вскоре опишу. Устройство особых калориметров было необходимо по незначительности количества металлов, которыми я мог располагать». (Стр. 60)

○ В русском тексте в примечании * после № 8 стояло: «получен здесь в ноябре». (Стр. 60)

○ После слов «Таким образом» в русском тексте стояло: «на основании указанного начала». (Стр. 60)

К стр. 447. В русском тексте после слова «металла» стояла фраза, опущенная при переводе: «Теплоемкость закиси урана, определенная Реньо, согласуется с выставленным здесь предположением». (Стр. 60)

○ В русском тексте после W был еще добавлен Ur. (Стр. 60)

К стр. 448. Вместо строк, заключенных в угловые скобки, в русском тексте (в табл.) первоначально стояло: «Частичный объем $\text{SiO}^2=19$; $\text{TiO}^2=20$; $\text{ZrO}^2=23$; $\text{SnO}^2=23$; $\text{CeO}^2=24$; $\text{PbO}^2=26$; ($\text{ThO}^2=29?$)» (Стр. 62)

К стр. 449. В русском тексте (в табл.) стояло: «и т. д.». (Стр. 64)

К [стр. 450. В русском тексте после слова «теплоемкость» стояло в скобках: «при первых пробных определениях». (Стр. 64)

○ В русском тексте перед словами: «Эти данные» стояла фраза: «Другая часть металла была менее чиста и дала теплоемкость около 0,06». (Стр. 65)

○ В русском тексте после цифр 137 стоял абзац:

«Если над церием и ураном, как над индием, и при дальнейших исследованиях оправдается необходимость изменения в их атомном весе, то в периодической зависимости свойств от атомного веса должно будет окончательно признать новое

и притом чисто химическое* руководящее начало для суждения об атомном весе элементов». К слову «химическое» было сделано следующее примечание, также опущенное при переводе: «Ныне мы имеем только одни физические средства: теплоемкость, изоморфизм и плотность паров». (Стр. 65)

К стр. 451. В русском тексте к слову «эрбия» было сделано следующее примечание: «Ербий при таком же изменении пая, как и для иттрия, $E_r=169$ занимает может быть место III—8 и тогда его пай должен быть около 190. Изменяя пай лантана и дидама как и других, получим $La=140,4$. Ему может быть соответствует V—6». (Стр. 65)

○ В русском тексте перед «Знаком?» первоначально стоял а ффраза: «В положении некоторых других элементов также есть еще сомнение и такие элементы поставлены в [] скобках». (Стр. 65)

○ В русском тексте вместо «Исправлению» перед словом «так» стояло: «сомнению по недостаточной точности данных и отступлению от закона периодичности», а после слова «так» шло: «на основании указанной мною законности, я утверждаю», (Стр. 65)

○ В русском тексте после слова «платины» стояло: «и т. п. Вероятно и пай Се более 138. Число Мариньяка дает 142». Здесь впервые на основании периодического закона высказывается предположение, что атомный вес Се должен быть увеличен немного более, чем в $1\frac{1}{2}$ раза (см. ст. 7). Следующая за этим ффраза, начинающаяся словами «Для атомных весов» при переводе была превращена в примечание. (Стр. 65)

○ После слова «группы» в русском тексте стояло: «в нечетных членах замечается большее, но всегда последовательное изменение свойств». (Стр. 65)

○ В русском тексте после Мо стояло: «и т. п.». (Стр. 65)

○ В примечании* первоначально, т. е. в русском тексте вместо числа «3,5», заключенного в угловые скобки, стояло: «3,7». (Стр. 65)

К стр. 452. В русском тексте к C^2H^2 был добавлен « C^6H^6 ». (Стр. 65)

○ В русском тексте к этим координатам следовало примечание: «Место каждого элемента означается группою и рядом, в которых он находится. Так цериий должен быть поставлен на место VI—6». (Стр. 66)

○ Порядковые номера, под которыми значатся отдельные заключительные замечания, имелись только в русском тексте. При опубликовании статьи они были опущены. (Стр. 67)

К стр. 453—454. На ф. 12 (стр. 68) изображен вариант таблицы. Здесь, как и на ф. 9, ясно видно, что наряду с вертикальным и горизонтальным направлениями (или разрезами) в системе элементов Менделеев разрабатывал и так называемое «диагональное направление», ныне играющее особо важную роль в геохимии. Кроме того, здесь впервые Менделеев обращается к выяснению различий элементов четных и нечетных рядов в части их способности давать металлоорганические соединения. На ф. 12 изображено заключительное звено в выработке

«Естественной системы элементов»: нумерация групп охватила и VIII группу, причем Cu, Ag и Au показаны как связующие элементы между I и VIII группами; нумерация рядов охватила последние два ряда — 9-й и 10-й; введены обобщенные формулы высших кислородных солеобразующих и высших водородных соединений. В итоге получен прототип для всех последующих таблиц, выражающих периодическую систему элементов. (Стр. 66—68)

К статье 6

Статья писалась одновременно с предыдущей (см. ст. 5)

К стр. 33. Имется в виду ст. 2. (Стр. 78)

К стр. 36. В Научном архиве, т. I, стр. 608—609, опубликована первая страница с записями, которые Менделеев сделал 27 ноября 1870 г. в своем рабочем дневнике; они касались сравнительного изучения ряда элементов, в частности урана и молибдена, вольфрама и урана, исходя из того, что свойства W должны быть промежуточными между U и Mo «ибо W {занимает} средину между U и Mo» (по его месту в системе элементов). Ниже в этих записях намечается план исследований, который отражен в ст. 6 (см. ниже, примечания к стр. 88—89), а именно: «Сличить объемы α (значком α Менделеев обозначает точки кипения. — *Ред.*) и др{угие} св{ойства} металлоорганических соединений и хлористых. Получить те, коих недостает» (ср. с ф. 12). (Стр. 81)

© (К прим. *). Немецкий химик Генрих Розе, открывший ниобий, полагал одно время, что вместе с танталом и ниобием присутствует еще один элемент, который он назвал «пелопием». Впоследствии сам же Розе доказал, что пелопиевая (или пелоповая) кислота есть другая степень окисления ниобия. (Стр. 81)

К стр. 43. Сохранилась таблица, в которой удельные объемы простых веществ Менделеев расположил в соответствии с «Естественной системой элементов». Там же приведены вычисленные предположительные значения атомных объемов для Eb (=15), El (=11,5) и Es (=13), а также для иттрия (Y=27). Для N, O и F указаны предположительные значения, равные соответственно 8?, ?11—12? и 12 (см. Научный архив, т. I, стр. 110—111). Удельные объемы соединений, расположенные в том же порядке, представлены ниже: для окислов — на ф. 13 (см. ст. 8), для хлористых соединений — на ф. 15 (см. доб. 2i). Другие физические свойства (точки кипения) Менделеев исследовал у металлоорганических соединений (см. ф. 12 в ст. 5). (Стр. 88)

К стр. 44. По поводу исследования так называемых молекулярных соединений см. доб. 2i и примечания к стр. 124, ст. 7. (Стр. 89)

© Исследование разностей атомных весов отображено на таблице, опубликованной в Научном архиве, т. I, стр. 612—613. Эта запись сделана в дневнике, по-видимому, вскоре после окончания ст. 6 и в связи с нею. Кроме того, по

этому же поводу Менделеев делал записи и ранее (см. ф. 3 в ст. 2, ф. 6 в ст. 3 и ф. 9 и 12 в ст. 5). (Стр. 89)

К стр. 45. В напечатанной ст. 6 здесь для Еb дважды указан атомный вес 45, а не 44, как в таблице, помещенной на стр. 76. В своем личном экземпляре т. III ЖРХО Менделеев в тексте статьи подчеркнул слова «быть близок к 45» и на полях написал: «44 см. 31». Это означало, что в табл. на стр. 31 (= стр. 76) стоит $E_b=44$. В соответствии с этим редакция внесла исправление в статью: атомный вес Еb вместо «45» указан «44». (Стр. 90)

К стр. 53. Московский химик Герман полагал, что в минерале ильмените, встречающемся на Урале, содержится особый элемент «ильмений». Предположив, что это, возможно, есть ожидаемый эксилиций, Менделеев провел в 1871 г. исследование химического состава ряда уральских минералов. В таблице, приложенной к вып. 4 «Основ химии» (начало 1871 г.), он на месте Es записал также «Il?». Впоследствии открытие ильмения не подтвердилось. (Стр. 98)

К стр. 54. Предсказанный элемент есть современный полоний, открытый при жизни Менделеева Марией Склодовской-Кюри в 1898 г. (Стр. 99)

К стр. 56. Сохранилось факсимиле последней страницы рукописи ст. 6. Верхние строки написаны чужой рукой. Правка сделана рукой Менделеева (см. Научный архив, т. I, стр. 180—183). (Стр. 101)

К с т а т ь е 7

Эта статья написана в июле 1871 г., переведена на немецкий язык Феликсом Вреденом; ее немецкий перевод (датирован августом 1871 г.) был опубликован в ноябре (н. ст.) 1871 г. в *Анналах Либиха*. Помещаемый здесь ее русский оригинал хранится в Музее-архиве при ЛГУ; он был расшифрован М. Д. Менделеевой и впервые опубликован в 1950 г. На одном из оттисков немецкой статьи Менделеев написал: «Это самая известная из моих статей». На другом ее оттиске им же сделана запись: «Хорошее извлечение имеется в *The Quarterly Journal of Science*. W. Crooks, № LV, July 1877 под названием *The Chemistry of the Future*. Без подписи».

В тексте ст. 7 указаны страницы, соответствующие статье в *Анналах Либиха*. Русский оригинал ниже именуется «рукописью».

К стр. 133. Первоначально статья по-русски называлась: «Периодическая законность химических элементов», как и значится в немецком заглавии, которое подписано под русским. Затем Менделеев перед словами «химических элементов» вставил (сверху) предлог «для», но в немецком переводе не сделал вставки «für», так что опубликована статья была без слова «für» (см. Научный архив, т. I, стр. 342—343). В «Списке произведений, помещенных в книгах библиотеки Д. И. Менделеева» ст. 7 по-русски названа так: «Перио-

дическая законность химических элементов» (Архив, т. I, стр. 147). В связи с этим слово «для» в заглавие ст. 7 не включено, как опущенное впоследствии и не воспроизведенное вновь. В Анналах Либиха под заглавием статьи стоит: «С русского {переведено} Феликсом Вреденом». (Стр. 102)

⊙ В рукописи после слова «полимерных» стояло в скобках: « O^2 и O^3 , S^2 и S^6 ». (Стр. 102)

⊙ В рукописи фраза после слова «свойств» начиналась так: «Если простому телу соответствует понятие об частице, то». (Стр. 102)

К стр. 134. В рукописи над словом «четырехатомен» стоит «4 — wertig». (Стр. 102)

⊙ В рукописи после слова «исследователи» стояли слова: «начиная с Гей-Люссака, Дюлонга, Дюма и других». (Стр. 103)

К стр. 136. В рукописи здесь стояли слова: «и обобщались, хотя и далеко не полно». (Стр. 104)

К стр. 137. В рукописи после слов «задач химии» стояло: «на которую попынке было обращено мало внимания». (Стр. 105)

⊙ В рукописи после «Дальтоном» стоит «и Берцелиусом». (Стр. 105)

⊙ В рукописи после слова «учение» стояли в скобках слова: «как практического закона о пределе». (Стр. 105)

К стр. 138. Указанные замечания содержатся в доб. 1с. (Стр. 106)

⊙ Здесь Менделеев сформулировал свою основную концепцию, дающую химико-механическую трактовку элементов в отличие от их химико-электрической трактовки, берущей начало от Берцелиуса. (Стр. 106)

К стр. 139. После слова «групп» в рукописи стояло: «страдали отрывочностью и не вели к каким-либо дальнейшим логическим заключениям». (Стр. 106)

⊙ Перевод цитаты из книги Штреккера «Теория и эксперименты по определению атомных весов элементов» гласит: «Едва ли можно согласиться с тем, что все отмеченные отношения между атомными весами сходных между собою в химическом отношении элементов только случайны. Однако нахождение проглядывающих в этих числах закономерных соотношений нам придется предоставить будущему». (Стр. 106)

К стр. 142. В немецкой статье символ радикала этила обозначается *Ac* вместо *Et* (Стр. 109)

К стр. 143. В рукописи вместо слова «членов», взятого в угловые скобки, стояло: «окислов». (Стр. 110)

⊙ Здесь, после таблички, первоначально в рукописи стояло: «а впоследствии я останавлиюсь на рассмотрении подобных отношений объемов для всех элементов и их соединений». (Стр. 110)

К стр. 144. В рукописи здесь в скобках стояло: «т. е. правильно повторяются». (Стр. 111)

К стр. 145. В рукописи здесь шли слова: «отличается сложностью, недоступною пока, по новости предмета и по недостатку точных данных, для исследования». (Стр. 111)

К стр. 148. В рукописи после слова «они» стояло слово «легко». (Стр. 113)

⊙ В рукописи после «и т. д.» стояла фраза: «Судя по тому, что члены VIII группы встречаются не в каждом ряде, а только чрез ряд, и судя по различию соответственных членов четных и нечетных рядов, о чем тотчас будет еще речь, и должно заключить о существовании больших периодов». (Стр. 113)

К стр. 150. В рукописи обе таблицы (1-я и 2-я) отсутствуют. Здесь они воспроизводятся из немецкой статьи, опубликованной в Анналах Либиха. (Стр. 115)

⊙ Здесь в рукописи стояло в скобках: «см. главу {5}». (Стр. 115)

К стр. 153. В рукописи стояла фраза: «Элементы четных рядов во всех группах кроме первой труднее летучи и труднее плавятся, чем их аналоги из нечетных рядов». (Стр. 117)

⊙ В рукописи и опубликованной статье эта разница атомных весов у элементов указывалась: от 24 до 28. На полях оттиска своей немецкой статьи Менделеев записал: «не 24—28, а 20—28», что и внесено в текст ст. 7. (Стр. 117)

К стр. 155. Здесь в рукописи в скобках стоял знак вопроса после слов «не дают» (Стр. 118)

⊙ В конце абзаца в рукописи стояла фраза: «Поэтому-то Cu, Ag, Au с большим правом можно отнести к элементам VIII-ой группы». (Стр. 118).

⊙ В рукописи после слова «меди» стояла формула «CuX», после слова «золота» — «AuX» и после слова «серебра» — «AgX». (Стр. 119)

К стр. 156. В рукописи после слова «сжатие» стояло: «Даже атомы самого металла сближаются». (Стр. 119)

К стр. 157. В рукописи и после слова «частей» шли два абзаца:

«Обсуждая положение H и Na в системе элементов, нельзя не указать на то, что сходство Na с K и Li, проявляющееся в характере соответственных соединений, однако во многих отношениях далеко не полно. Хотя NaCl и KCl кристаллизуются кубами (KCl часто в комбинации с октаэдром), но, однако, и искусственно и в природе они не дают изоморфных смесей. В Стассфурте часто встречаются рядом отдельные кристаллы NaCl и KCl. Если в столь сложных соединениях, как некоторые минералы, квасцы и т. п. встречается взаимная кристаллизация соединений Na и K, то это зависит от сложности образуемых соединений, а при такой сложности известны случаи изоморфности и весьма неодинаковых соединений.

Затем мне остается сделать еще несколько указаний, относящихся к таблицам 1-ой и 2-ой, чтобы перейти потом к применениям закона периодичности к мало исследованным областям химии». (Стр. 120)

⊙ В рукописи после слова «элементов» шла фраза: «и это совпадение рационального распределения элементов по их атомному весу с тем, какого достигли, руководствуясь соображениями совершенно иного рода, я выставляю здесь как одно из ясных доказательств естественности закона периодичности». (Стр. 120)

К стр. 158. В рукописи после слов: «В сущности же» стояло в скобках: «как замечено мною еще в 1869 г.». (Стр. 121)

⊙ О спиральной форме системы элементов сказано еще в ст. 2 (стр. 23), т.е. в 1869 г. После того, как этой формой воспользовался Баумгауэр (см. доб. 1с, (стр. 391), Менделеев предпринял попытку построить различные варианты спиральной системы элементов в виде объемного и плоскостного ее изображения, а также в виде проекции на плоскость (см. Научный архив, т. I, стр. 220—221). Эти наброски сделаны после февраля 1871 г. на обороте таблицы «Естественная система элементов Д. Менделеева». (Стр. 121)

⊙ В рукописи вместо слова «аналитическом» стояло слово «атомическом». (Стр. 121)

К стр. 159. В рукописи, после слова «сомнений» первоначально стояло: «о которых я говорю вслед за тем подробнее (глава {3}) и для разрешения которых предполагаю предпринять сравнительное изучение некоторых из этих редких элементов как связующих членов системы». (Стр. 122)

⊙ В рукописи после слова «аналогов» стояло в скобках: «например: K, Rb, Cs или V, Nb, Ta и т. п.». (Стр. 122)

К стр. 160. Вместо слов, заключенных в угловые скобки, в рукописи стояло слово «они». (Стр. 122)

⊙ В рукописи после слов «не замечено» стояло: «на опыте». (Стр. 123)

К стр. 161. В рукописи после слова «науки» шел конец фразы: «и в всяком случае ведет поэтому ее к усовершенствованию». (Стр. 123)

К прим.* на стр. 161.

⊙ а) Приложение закона к пониманию так называемых молекулярных соединений Менделеев стал исследовать еще в начале 1870 г. в части изучения комплексных, особенно, аммиачнометаллических соединений. Предварительные результаты этих исследований Менделеев доложил на заседании РХО 5 марта 1870 г. (см. доб. 2i). В течение 1870—1871 гг. он предпринял изучение другого типа молекулярных соединений, а именно соединений с кристаллизационной водой; об этом он сделал сообщение 24 августа 1871 г. на 3-м съезде русских естествоиспытателей в Киеве (см. доб. 2i). Осенью или в начале зимы 1871 г., в соответствии с тем, что сказано в ст. 7, Менделеев решил объединить исследование обоих типов молекулярных соединений (аммиачнометаллических и с кристаллизационной водой) в одну статью, проводя параллель между кристаллизационной водой и «кристаллизационным» аммиаком в комплексных соединениях. Эта статья, названная «О некоторых так называемых молекулярных соединениях», осталась незаконченной и была впервые опублико-

вана лишь в 1953 г. (см. Библиографический указатель, разд. III). По-видимому, Менделеев прервал работу над ней в конце 1871 г., когда он переключился с химических вопросов, касавшихся периодического закона, на исследование упругости разреженных газов. По поводу этой статьи сделано ряд примечаний в дальнейшем тексте ст. 7 (на стр. 168 и 172). (Стр. 124)

⊙ б) Приложение закона к определению случаев *полимерии среди неорганических соединений* Менделеев исследует в статье «О полимеризации в минеральных веществах», которая, как и предыдущая, осталась незаконченной и впервые была опубликована лишь в 1953 г. (см. Библиографический указатель, разд. III). Эта статья писалась во второй половине 1871 г.; она является продолжением более ранних работ Менделеева о кремнеземных соединениях. На обороте рукописи статьи Менделеев сделал карандашом надпись: «разные статьи мои еще не публик{ованные}». Возможно, что с нею вместе лежала и рукопись предыдущей статьи о молекулярных соединениях. Во всяком случае можно считать установленным, что во второй половине 1871 г., после окончания ст. 7, Менделеев приступил к реализации своего замысла о написании статьи (не одной, а двух во всяком случае), посвященных приложению периодического закона к молекулярным и к полимерным соединениям в неорганической химии. (Стр. 124)

⊙ в) Приложение периодического закона к изучению *физических свойств* простых веществ и прежде всего — к их удельным весам и удельным объемам, было подробно исследовано Менделеевым еще до лета 1871 г. (см. ст. 3 и ф. 6—9, ст. 6). После окончания ст. 7 он занялся специальным изучением удельных объемов кислородных (ф. 13) и хлористых (доб. 2i) соединений, а также других соединений элементов по группам периодической системы» (Стр. 124)

⊙ г) По всем трем пунктам дополнительных исследований (а, б и в) имеются подробные высказывания в ч. 2 изд. 1 «Основ химии». (Стр. 124)

К стр. 162. В рукописи перед словами «в-третьих» стояло: «а потому всякая гипотеза была бы чресчур смелой». (Стр. 124)

⊙ В рукописи вместо «ниже» стояло «в последней главе». (Стр. 124)

К стр. 164. В рукописи после R стояло: «и его соединений». (Стр. 126)

К стр. 165. Здесь дана основа современного определения химического элемента через периодический закон, т. е. через указание «места» элемента в периодической системе элементов. Такого рода определение строится на том, что свойства элемента R и его соединений определяются на основании свойств его «соседей» по вертикали, по горизонтали и по обеим диагоналям в периодической системе, иначе говоря, на основании его *положения*, или «места», в этой системе. В 1913 г. «место» элемента в системе получило обозначение через его порядковый номер, значение которого выводится экспериментально из данных характеристического рентгеновского спектра соответствующего элемента, причем этот порядковый номер оказался численно равным величине заряда атомного ядра этого же

элемента. Таким образом, современное определение химического элемента через ядерный заряд есть по существу лишь дальнейшее развитие и конкретизация исходного представления Менделеева о том, что свойства элемента К (а, значит, и самый элемент R) определяются по его положению в периодической системе элементов. (Стр. 126)

К стр. 168. В рукописи за $\text{Mo} : \text{Zr}$ шло: « $= \text{Ta} : \text{W} : \text{La}?$ ». (Стр. 128)

⊙ После «Ti и Cr» в рукописи шла фраза: «и в лавах находятся они вместе, как сообщил мне недавно г. Енгельбах по своим исследованиям». (Стр. 129)

⊙ О работах Мариньяка см. ниже доб. 2i. (Стр. 129)

⊙ Примечание * в рукописи заканчивалось так: «одно получение которых было бы уже само по себе весьма важно, а потому и желательно опытов в этом отношении». (Стр. 129)

⊙ За формулами в рукописи шла фраза: «Отношение Ti или, лучше, Cr к Nb и W или, лучше, к Mo, т. е. $\text{Cr} : \text{Nb} : \text{Mo}$, должно быть совершенно такое же, как и отношение $\text{Ti} : \text{V} : \text{Cr}$, судя по закону периодичности, и оно дает возможность предвидеть многие интересные случаи сходства свойств при различии строения». (Стр. 129)

К стр. 169. В рукописи после слова «положения» добавлено: «талия» (Стр. 129)

⊙ В рукописи после слова «развиты» стояли слова: «следовательно основные ослаблены». (Стр. 130)

⊙ В рукописи после слова «солях» стояла формула « TlX ». (Стр. 130)

⊙ В рукописи после формулы RX^3 шла фраза: «Как HgO раскисляется в Hg^2O , так Tl^2O^3 в Tl^2O , так PbO^2 раскисляется в PbO и Bi^2O^5 в Bi^2O^3 ». (Стр. 130)

⊙ Здесь, после слова «окислы» в рукописи стояли формулы: « HgO , Tl^2O^3 , PbO^2 , Bi^2O^5 ». (Стр. 130)

К стр. 170. В рукописи для Pb значился атомный вес $=208$; в опубликованной статье Менделеев в одном месте исправил 208 на 207 (как в таблицах 1 и 2), а в другом оставил 208. В ст. 7 в обоих случаях поставлено 207. (Стр. 130)

⊙ В рукописи после слов «во-вторых» стояли слова: «и это весьма важно заметить». (Стр. 130)

⊙ В рукописи после слова «крупных» стояло: «если можно так выразиться». (Стр. 131)

К стр. 171. В рукописи после слова «закиси» стояли формулы « Hg^2O и Tl^2O ». (Стр. 131)

⊙ В рукописи вместо слова «только» стояло слово «одну». (Стр. 131)

К стр. 172. В рукописи после слова «элементов» стояло: «не дающих разных форм окисления». (Стр. 132)

⊙ В рукописи вместо слова «форму» стояло «формулу». (Стр. 132)

К стр. 175. В рукописи после слов «наш элемент»: «но, прежде чем решиться на это, испытаем еще и другие формулы окиси». (Стр. 134)

⊙ Первоначально вместо имени Винклера в рукописи стояло: «Рихтера=. . .». (Стр. 134)

К стр. 176. После Sn в рукописи стояло слово «мягки». (Стр. 134)

⊙ В рукописи после слова «атомологии» шло перечисление: «Al, Tl, Cd, Sn». (Стр. 135)

⊙ В рукописи вместо слова «рядам» стояло слово «группам». (Стр. 135)

К стр. 178. Имеется в виду ст. 5. (Стр. 136)

К стр. 179. В рукописи после слов «атомный вес его» шли слова: «должно удвоить, и он». (Стр. 137)

⊙ В рукописи после слова «кислорода» стояло «UO³». (Стр. 137)

К стр. 180. В рукописи здесь стояла формула «R²Cr²O⁷». (Стр. 138)

К стр. 181. В рукописи после SnCl⁴ шла фраза: «Притом TeCl⁴ труднее летуч, чем SnCl⁴, PbCl⁴ труднее, чем HgCl², так и UCl⁴ кажется труднее летуч, чем ThCl⁴». (Стр. 139)

К стр. 182. (Прим.*) См. доб. 2i (Стр. 139)

⊙ Примечание * в рукописи заканчивалось так: «потому что считаю научное поле достаточно широким для всякого рода работ. Я был бы очень доволен, если бы кто-либо, предпринимая работы, упоминаемые мною, известил меня, чтобы обсудить, не будет ли напрасным трудом опыты вести двукратно». (Стр. 140)

К стр. 183. В рукописи после слова «урана» стояла формула «UO²». (Стр. 140)

⊙ К пункту 6 в рукописи было сделано следующее примечание: «Опыты этого рода, сделанные мною до сих пор, однако, не дали удовлетворительных результатов». (Стр. 140)

⊙ В Научном архиве, т. I, стр. 292—293, воспроизведен план сравнительного исследования Cr, Mo, W и U. План гласит: «Получить двойные фтористые соединения Cr, Mo и особенно U. Эти послед{дние} не будут ли изоморфны с K²WO²F⁴, K²UO²F⁴? Для той же цели надо получить такие же двойные соли из вольфрамовой кислоты, какие получ{ены} из окиси урана. Попробовать кремнемолибденовую кислоту! Кремнехромовую!!» (Стр. 140)

К стр. 184. В рукописи перед «H²O» стояло «2». (Стр. 141)

⊙ На полях оттиска немецкой статьи против формул зеленой окиси урана Менделеев сделал пометку: «вероятно U²O⁵», а внизу таблицы соединений урана приписал: «Из 100 полу{чается} 98,1 U³O⁸ и 97,2 U²O⁵. Испы {тать! Должна быть} аналогия с Mo и W». (Стр. 141)

⊙ В примечании * в рукописи стояло: «Mosander и Герман 46,5». (Стр. 141)

К стр. 185. В рукописи здесь стояло слово «металлического». (Стр. 142)

К стр. 186. В рукописи здесь стояло слово «церия». (Стр. 142)

К стр. 187. В рукописи после TeO_3 стояло: «и т. п.». (Стр. 143)

К стр. 188. В рукописи после слова «дают» стояло слово «более». (Стр. 144)

⊙ После слова «соображениям» в рукописи стояло: «развитым в последней главе». (стр. 144)

К стр. 189. В рукописи после слова «известно» стояли слова «по сих пор». (Стр. 144)

⊙ Вместо: «от г. Шухарда» в рукописи стояло: «г. Шерингом». (Стр. 145)

⊙ В прим.* имеется в виду ст. 5. (Стр. 145)

⊙ Вместо «меньше» в рукописи стояло «больше». (Стр. 145)

К стр. 190. В рукописи после слова «поручиться» шла фраза: «не только потому, что разделение их между собою и отделение от них церия затруднительно, но еще и потому, что еще Мариньяк встретил * затруднения в определении эквивалента дидимия». К слову «встретил» было сделано примечание: «Annales de Chimie et de Physique, 3 Série, т. 38». (Стр. 145)

⊙ В рукописи и в опубликованном тексте стояло: $44,5 = \frac{138}{3}$. На полях оттиска немецкой статьи Менделеев записал: «не 44,5, а 46». Соответствующее исправление внесено в ст. 7 (Стр. 145)

⊙ В рукописи перед словами «такие же» стояло слово «почти». (Стр. 146)

К стр. 191. В рукописи перед словом «наблюдал» стояло «он», а после — шла ссылка: «l. c.». (Стр. 146)

К стр. 192. После «Мариньяка» в рукописи стояло «l. c.» (Стр. 147)

К стр. 193. После слов «на холоду» в рукописи в скобках стояла фамилия «Мариньяк». (Стр. 148)

⊙ В рукописи после слова «солей» шли слова: «так как все эти окиси легко дают двойные соли». (Стр. 148)

⊙ В Научном архиве, т. I, стр. 294—295, воспроизведен план сравнительного изучения двойных солей Ce, La и Th, а именно, солей типа $(\text{NH}_4)_2\text{R}(\text{NO}_3)$. Сверху сделана запись: «Соли закиси церия (т. е. Ce_2O_3 . — *Ред.*) изоморфны ли с солями Di, а {соли его} окиси не изоморфны ли с солями Th и La?» Рядом с формулами двойных соединений Ce, La и Th записано: «Фтористые соедин{ения} платинового ряда должны быть оч{ень} интересны». Ниже заключены в рамку элементы центральной части длинных периодов и среди них подчеркнуты элементы подгруппы титана (Ti, Zr, Ce, La), сравнительным изучением которых Менделеев тогда занимался. В самом низу дана характеристика элементов, заключенных в рамку (Стр. 148)

К стр. 194. После слова «предпринял» в рукописи шли фразы: «Заметим, что все четыре окиси по отношению к сернокислым солям имеют немало сходства.

Считаю не излишним упомянуть о том, что Герман определил уд. вес окиси лантана=... , а потому объем LaO_2 =... , а объемы атомологов суть $\text{TiO}_2=20$,

$ZrO^2=22$, $CeO^2=24$, $LaO^2=. . .$, и $ThO^2=29$; следовательно, здесь видна правильная последовательность, удовлетворяющая естественному сходству, какое открывается применением закона периодичности». В рукописи Менделеев оставил место для удельного веса и удельного объема окиси La, а затем, при публикации статьи, опустил весь этот абзац. Соответствующие данные для окиси La см. на ф. 13. (Стр. 148)

⊙ В рукописи, как и в опубликованном тексте, вместо 30,85 стоит 35,85. Эта описка исправлена редакцией. (Стр. 148)

К стр. 195. В рукописи последняя фраза читалась так: «для интереса которых закон периодичности может доставить обширный материал». (Стр. 149)

⊙ В рукописи после слова «элементов» новая фраза начиналась так: «Это применение закона периодичности показывает всю его силу и новизну, потому что, должно сознаться, по сих пор» (Стр. 149)

К стр. 196. В рукописи раздел 3 заканчивался так: «придавая особый, самостоятельный интерес даже таким элементам, как иттрий и эрбий, которыми до сих пор, должно сознаться, интересовались только весьма немногие». (Стр. 150)

⊙ В рукописи после «чатур» стояли еще два следующие числительные: «панча, шаш». (Стр. 150)

К стр. 197. В рукописи после « Eb^2O^3 и» стояло: «будет основною, но». (Стр. 150)

К стр. 199. В рукописи после слова «нелетуча» шла ссылка в скобках: «см. главы 5-ю и 7-ю». (Стр. 152)

⊙ В рукописи после «экабора» стояла формула « Eb^2O^3 ». (Стр. 152)

⊙ В рукописи после слова «объем» стояло « Eb^2O^3 ». (Стр. 152)

К стр. 201. В рукописи (прим.*) в скобках стояла ссылка: «Material f. Mineral. d. Russ.». Менделеев имел в виду книгу Н. Кокшарова «Материалы для минералогии России», ч. I, СПб., 1852—1855, где на стр. 60 сказано, что уд. вес рутила равен 4,2—4,3, и ч. II, СПб., 1856, где на стр. 317—318 сказано, что уд. вес ильменорутита, по Кокшарову, равен 5,074, «а по определению К. Романовского=5,133, Р. Герман также определил относительный вес ильменорутита и также получил его значительно бóльшим противу того же веса прочих разностей рутила». Таким образом, данные, приведенные в книге Кокшарова, дают для ильменорутита уд. вес бóльший 5, а не 4,8, как указано в примечании к ст. 7. (Стр. 154)

⊙ В рукописи вместо TiO^2 стояло SiO^2 (Стр. 154)

К стр. 202. В рукописи после Nb стояло: «и т. п.». (Стр. 155)

К стр. 204. В рукописи после слова «эквивалент» в скобках стояло: « $H=1$, $O=8$, состав кислот RO ». (Стр. 156)

⊙ После ссылки на Германа в рукописи в скобках стояло «18». (Стр. 156)

К стр. 205. В рукописи этот абзац заканчивался так: «не допускающие равновесия и неразлагаемости при образовании элементов, имеющих атомные веса около 150—175». (Стр. 157)

К стр. 206. В рукописи после ссылки на гипотезу Праута (Прута) стояло пояснение: «о соизмеримости атомных весов элементов и о кратности их с атомным весом водорода». (Стр. 157)

К стр. 209. Первоначально в рукописи здесь шло очень интересное рассуждение, впоследствии опущенное самим Менделеевым: «Это можно выразить следующей формулой. Обозначим через X свойство элементов, через P их атомный вес, через φ периодическую зависимость свойств от атомного веса: $X = \varphi P$ есть выражение этой зависимости. Для некоторых свойств, могущих изменяться только периодически, это выражение будет точно означать периодическую законность; если из P отделим некоторую малую долю p , точное выражение будет: $X = \varphi(P - p)$. Таким периодическим свойством является способность соединения с Н, О и др., потому что соединения совершаются только в кратных пропорциях, скачками. Для других свойств, могущих подвергаться последовательному изменению, будет справедливо выражение: $X_1 = \varphi_1(P - p)$ ». (Стр. 159)

○ После числа «125» в рукописи стояла фраза: «Результат тот же, как и выше». (Стр. 160)

К стр. 212. См. доб. 4j. (Стр. 162)

К стр. 213. Эта фраза в рукописи заканчивалась так: «и связи элементов, в тех формах его, какие были изложены Кекуле, Бутлеровым, Наке, Франкландом и Эрленмейером». (Стр. 163)

К стр. 217. В рукописи стояли слова: «потому что поколебалась логическая последовательность учения». (Стр. 165)

○ В рукописи после слов «нельзя думать» стояло: «чтобы хлор остался без влияния на водороды». (Стр. 166)

К стр. 219. В рукописи стояла фраза: «Я думаю, и постараюсь развить это в одной из следующих статей, что способность $C^2H^2O^4$ соединяться с $2NH^3$ стоит в зависимости от того, что она может соединяться с $2H^2O$, так, как альдегид $C^2H^4O = C^2H^4(OH)^2 - H^2O$ соединяется также с аммиаком, но с одной частицею, потому что и произошел через потерю одной частицы воды». (Стр. 167)

К стр. 222. В рукописи эта фраза читалась так: «Этим определяется явление замещения, гомологии, сочетаний и т. п.». (Стр. 170)

○ Вместо слов «полнее охватываются» в рукописи стояло слово «определяются». (Стр. 170)

К стр. 223. В рукописи после слова «требуют» стояли слова: «вследствии своей новости». (Стр. 170)

К стр. 224. В рукописи после слова «следующих» стояло слово «высших». (Стр. 172)

К стр. 225. В рукописи после слова «дают» стояло: «высшую». (Стр. 172)

© В рукописи после « RO^4 » стояло: «но они не эквивалентны». (Стр. 172)

К стр. 226. В рукописи здесь в скобках стояли формулы: « $\text{RH}^4\text{—RCl}^4$, $\text{RH}^2\text{—RCl}^2\text{—RHCl}$ ». (Стр. 173)

К стр. 229. В рукописи вместо «август» стояло «июль». (Стр. 176)

К статье 8

Эта статья написана осенью 1871 г. Она является дальнейшим развитием ст. 4.

К стр. 284. В одной из черновых заметок Менделеев записал: «3 кисло{родные соединения}. 1) HO , BaO^2 пер{екиси}. Встре{чаются} толь{ко} в эле{ментах}, даю{щих} низш{ие} форм{ы}; 2) высшие по сод{ержанию} PbO^2 . CeO^2 . 3) Сред{ние} MnO^2 , ClO^2 » (Научный архив, т. 1, стр. 550—551 и 867). Здесь показано, сколь различны между собою с точки зрения периодического закона три типа кислородных соединений, именуемых одинаковым термином «перекиси». На ф. 13 (стр. 179) в основную таблицу окислов включены лишь высшие солеобразующие окислы (пункт 2 по предыдущей классификации), а перекиси (пункт 1) и окислы, недостигшие предела (пункт 3), даны в каждой группе как бы в порядке подстрочных примечаний. (Стр. 177)

К стр. 285. Имеются в виду ст. 4 и 6. (Стр. 178)

К статье 9

Эта статья написана в конце 1871 г.; она есть, по-видимому, текст сообщения, сделанного Менделеевым 2 декабря 1871 г. на заседании РХО. Сама статья осталась ненапечатанной при жизни Менделеева, а был напечатан лишь ее краткий реферат (см. доб. 1i). Рукопись хранится в Музее-архиве при ЛГУ; она была расшифрована М. Д. Менделеевой и впервые была опубликована в 1953 г. По-видимому, первоначально ст. 9 была написана как P. S. (пост-скриптум, т. е. добавление) к какой-то другой работе.

© При переводе с системы атомных весов при $\text{O}=100$ на их систему при $\text{H}=1$ и $\text{O}=8$ значение атомного веса делится на 12,5. (Стр. 182)

© Фраза из Jahresbericht в переводе гласит: «Откуда выводится (при $\text{H}=1$) атомный вес для иттрия $\text{Y}''=74,5$ ». (Здесь Y'' означает, что Y двувалентен, т. е., что состав его окисла YO). (Стр. 183)

© Слова Делафонтена гласят (в переводе): «Г-н Берлин нашел для атомного веса иттрия числа, лежащие между 462 и 464; первые должны быть наиболее точными». (Стр. 183)

К статье 10

Эта статья представляет собою ответ на резко критическую статью Раммельсберга, которая появилась в начале 1873 г. в Berichte (т. VI, стр. 84) и была направлена против ст. 7 в части, касающейся редкоземельных элементов. Будучи

сугубым эмпириком, Раммельсберг в принципе отверг допустимость исправления эмпирически найденных значений атомных весов перия и его аналогов на основании чисто теоретических соображений, вытекавших из периодического закона. Ст. 10 была опубликована сначала по-русски (датирована февралем 1873 г.), а затем по-немецки в *Анналах Либиха*. Добавления, сделанные в ее немецком переводе, частью приведены здесь (взяты в угловые скобки), а частью будут помещены в [дополнительном томе. В тексте ст. 10 указаны страницы ее первого русского издания.

К стр. 122. Выражение «Количество кристаллизованной воды» означает «количество кристаллизационной воды». (Стр. 187)

К стр. 123. В примечании, которое добавлено в немецком переводе, сопоставлены новые формулы (при $\text{Ce} = 138$) для двух солей: оранжево-красной и желтой ($\text{Am} = \text{NH}^4$):



Отсюда следует, что на одинаковое количество Ce приходится в первой соли Am^2SO_4 вдвое больше, чем во второй. В оригинале имеется опечатка: вместо Am^2SO_4 стоит $\text{Am}^2(\text{SO}_4)_3$. (Стр. 189)

К с т а т ь е 11

Эта статья представляет собою отклик Менделеева на первое сообщение Лекок де-Буабодрана об открытии галлия, которое было опубликовано в отчетах Парижской Академии наук в сентябре 1875 г. (т. 81, стр. 493—495). Сам автор этого открытия не предполагал, что оно может явиться подтверждением предсказаний Менделеева, ибо о них он вообще ничего не знал. Ст. 12 была опубликована в тех же отчетах в ноябре 1875 г. Русский оригинал ее не разыскан. В ее тексте указаны страницы ее французского издания.

К стр. 969. В таблице имелись две опечатки (исправленные здесь): вместо Te стояло Fe и элементы Os , Ir , Pt , Au были поставлены не в 10-й, а в 8-й ряд (после $\text{Ce} = 140$). (Стр. 198)

К стр. 970. Работа Раммельсберга появилась в 1872 г.; Менделеев ссылается на нее в ст. 10. Работа Роско появилась в 1874 г. (Стр. 200)

○ В части Ce имеются в виду ст. 5 и 10. (Стр. 200)

○ В части Th см. ст. 6, стр. 71—72, ст. 10, стр. 185 и доб. 1b, стр. 370—371. (Стр. 200)

○ Работа Клеве появилась в 1875 г. (Стр. 200)

К стр. 972. Имеется в виду ст. 7. (Стр. 202)

К с т а т ь е 12

Эта статья есть первый публичный отклик Менделеева на открытие скандия; она представляет собою пространный реферат сообщения, сделанного в РФХО 8 октября 1881 г. Название ее дано в соответствии с записью самого Менделеева

(см. Архив, т. 1, стр. 150). В тексте ст. 12 указываются страницы журнала, в котором она была напечатана.

К стр. 520. Имеется в виду ст. 5. (Стр. 205)

○ Имеются в виду ст. 6 и 7. (Стр. 207)

К статье 13

Эта статья подводит своеобразный итог разработке периодического закона за истекшие два десятилетия со дня его открытия. Она была прочитана в виде «Фарадеевского чтения» 23 мая/4 июня 1889 г. в Лондонском Химическом Обществе. К ней непосредственно примыкают выступления Менделеева, касающиеся вопроса о единстве и превращаемости химических элементов (см. доб. F). В тексте ст. 13 указаны страницы изд. 2 книги «Два лондонских чтения». Слова «Позднейшая приписка» означают, что данное примечание сделано лишь при повторном издании названной книги.

К стр. 41. Выдержка взята из ст. 2, стр. 30—31. (Стр. 210)

○ См. по поводу «условного обозначения» доб. 3j. (Стр. 211)

К стр. 42. См. ф. 1 (в ст. 1), где первоначально было записано (впоследствии зачеркнутое): «Ca? 20 Sr? 44 Ba? 68». (Стр. 211)

К стр. 43. Эта цитата приведена также в ст. 7 (стр. 106). (Стр. 212)

К стр. 49. См. доб. 2g, а также доб. 1g. (Стр. 220)

К стр. 53. «Критиковать легко, делать трудно». (Стр. 224)

К стр. 55. Двителлур (точнее: экателлур), это — будущий полоний (Po=210), открытый Марией Склодовской-Кюри в 1898 г. См. о нем же в ст. 6, на стр. 99—100. (Стр. 226)

К стр. 58. Имеется в виду ст. 7. (Стр. 229)

К стр. 61. См. о «надсерной кислоте» Бертло в доб. 2i. (Стр. 233)

К статье 14

Эта статья была написана специально для Энциклопедического словаря, в котором Менделеев редактировал отдел химии; она была напечатана в 1898 г., т. е. уже после открытия гелия и аргона, но еще до того, как было определено место инертных газов в периодической системе элементов и образована для них особая «нулевая» группа.

В тексте ст. 14 указаны страницы Словаря. Отсылки «(см.)», «(см. Вещество, Веса атомов)» и т. д. — обычные для Энциклопедий.

К стр. 311. Имеется в виду под словом «Вещество» доб. 2h. (Стр. 237)

○ Имеется в виду под словом «Веса атомов» доб. 1d. (Стр. 237)

○ Специальная критика алхимических изысканий Эмменса дана в доб. 2i. (Стр. 239)

К стр. 313. Имеется в виду доб. 1d. (Стр. 243)

К стр. 315. По этому поводу см. доб. 1g и 2g. (Стр. 249)

К стр. 318. Имеется в виду ст. 7. (Стр. 259)

○ Имеется в виду ст. 6 (Стр. 259)

К стр. 319. Имеется в виду ст. 7 (Стр. 260)

К стр. 321. Работа Авдеева появилась не в 1819 г., а в 1842 г. (Стр. 266)

К с т а т ь е 15

Эта статья представляет собою главу из последнего (вышедшего при жизни автора) издания «Основ химии», посвященную целиком периодическому закону элементов, вместе с дополнениями к ней, которые в «Основах химии» вынесены в конец книги. Предисловие к изд. 8 «Основ химии» датировано июлем 1905 г., а вышла в свет книга в 1906 г. В тексте ст. 15 указаны страницы названного издания «Основ химии». Подзаголовки введены редакцией в соответствии с колоннитулами: 1) на стр. 247 и 249 «Изоморфизм» (то же на стр. 609 и 611); 2) на стр. 251 «Солеобразные окислы» с добавлением от редакции «Формы соединений», о которых говорится на стр. 250; 3) на стр. 253, 255, 257 и 259 «Периодический закон» (то же на стр. 613, 615, 617 и 619); 4) на стр. 261 «Удельные веса и объемы» (на стр. 632 «Удельные объемы»). Эти подзаголовки введены лишь для основного текста ст. 15 (главы XV «Основ химии»), но не для дополнений к ней, которые следуют в порядке примечаний к основному тексту. В квадратные скобки поставлены и жирным шрифтом выделены номера этих примечаний, или дополнений.

К стр. 246. По поводу перечисленных четырех сторон дела см. доб. J (доб. 1j—4j). (Стр. 274)

К стр. 252. См. доб. 2i (Реферат сообщения о надсерной кислоте Бертло). (Стр. 285)

К стр. 254. См. ф. 1 (в ст. 1). (Стр. 288)

К стр. 256. Здесь сформулирована основа определения элемента через периодический закон, т. е. через указание его места в системе элементов (ср. ст. 7, на стр. 126). (Стр. 293)

К стр. 612. Имеется в виду ст. 1. (Стр. 313)

К стр. 613. Выдержка приведена из ст. 2. (Стр. 314)

○ Имеются в виду (по порядку их перечисления): ст. 4, 6 и 9 (сообщены в РХО), ст. 3 (на съезде), ст. 5 (в Академии) и ст. 7 (в Анналах Либиха). (Стр. 314)

○ Из числа этих химиков Менделеев особо выделял четырех — Винклера, Лекок де-Буабодрана, Нильсона и Браунера. Их портреты, подаренные ему названными химиками с их автографами, Менделеев включил в общую рамку, которую он озаглавил: «Укрепители периодического закона». Снимок с этих портретов и автографов помещен в т. II. (Стр. 315)

К стр. 614. Речь идет о доб. 3g. (Стр. 316)

К стр. 615. Речь идет о том же доб. 3g. (Стр. 318)

⊙ Имеются в виду табл., помещенные в ст. 15, на стр. 305—306 и в доб. 8a, на стр. 366—368. (Стр. 319)

⊙ В оригинале вместо «периодический» стоит «периодичный». (Стр. 319)

К стр. 616. Ссылка на работу Винсента интересна тем, что задолго до открытия Мозели (1913) на основании анализа лишь одних атомных весов (по отнюдь не рентгеновских спектров) было развито представление о порядковом № элементов, причем этот № численно совпадал с их действительным № ($H=1$, $U=92$). Для Менделеева эта попытка была интересна тем, что при нецелочисленности самих значений атомных весов она позволяла представить сложные отношения между атомными весами как кратные в своей основе отношения, какие существуют между целыми числами. (Стр. 320)

К стр. 618. Имеются в виду ст. 6 и раздел 4 ст. 7. (Стр. 323)

К стр. 621. В оригинале вместо «плавкости» напечатано «плоскости». (Стр. 331)

к стр. 622. Имеется в виду доб. 2j. (Стр. 332)

⊙ Имеется в виду ст. 3. (Стр. 332)

К стр. 624. Имеется в виду ст. 14. (Стр. 335)

ПРИМЕЧАНИЯ К ДОБАВЛЕНИЯМ

К добавлениям А

Таблицы элементов в работах Менделеева можно подразделить, во-первых, на «длинные» (большие периоды не сдваиваются, а записываются целиком) и «короткие» (большие периоды сдваиваются, так что первая их часть, или ряд, заканчивается элементами VIII группы); во-вторых, на таблицы горизонтального типа (элементы одной группы пишутся в строку) и вертикального типа (элементы одной группы пишутся столбцом); в-третьих на «поляризованные» (группы галоидов и щелочных металлов размещаются на противоположных краях таблицы) и «неполяризованные» (обе эти группы ставятся рядом). Основной, классической формой периодической системы элементов у Менделеева служила с ноября 1870 г. «короткая», «поляризованная» таблица вертикального типа. В тексте таблиц, составивших доб. А, указаны страницы соответствующих изданий «Основ химии».

К доб. 1а. Первая таблица (стр. 339) была составлена еще до открытия периодического закона. Заглавие для нее взято редакцией из текста «Основ химии» (изд. 1, ч. 1, стр. 356). Вторая табл. (стр. 340) — «длинная», «неполяризованная», горизонтального типа, совпадает со ст. 1 и составлена почти одновременно с нею. Третья таблица (на вклейке) — «короткая», «поляризованная», вертикального типа, сходна с теми, которые входят в ст. 5, 6 и 7. Сбоку от нее помещена «длинная» таблица вертикального типа. С «короткой» таблицей связаны высказывания Менделеева, приведенные в добавлениях В. (Стр. 339)

К доб. 2а. Таблицы повторяют две последние (из доб. 1а) (без боковой) с сохранением их названий; уточнения внесены главным образом в первую из них (длинную) таблицу. (Стр. 341)

К доб. 3а. В связи с открытием галлия Менделеев стал проводить принцип периодичности более строго, чем раньше. «Опыт» системы элементов он считает уже оправдавшимся на практике, а потому свою систему элементов называет «периодической». Первая таблица — «короткая» (стр. 342), вторая — «длинная»

(стр. 346), обе «поляризованные», вертикального типа. Третьей (стр. 343) служит длинная таблица «по периодам», образованная из двух частей, приведенных отдельно в гл. 27 «Основ химии» (изд. 3, стр. 848): 1) типические элементы и 2) остальные ряды элементов. Эта табл. образовалась из больших периодов, которые приведены в гл. 19 «Основ химии» (изд. 1, ч. 2) (см. доб. 2b, стр. 376). Кроме того в доб. 3a приведены две новых таблицы для показа зависимости удельных объемов простых тел (стр. 344) и окислов (стр. 345) от атомных весов (ср. ф. 6 и 8 для простых тел и ф. 13 для окислов). (Стр. 342)

К доб. 4a. Таблицы в общем — те же, что и в предыдущем издании «Основ химии». «Короткая» таблица характеризуется как «расположение элементов по группам и рядам» (стр. 347) «длинная» — как «расположение элементов по периодам» (стр. 348). В таблице 2 «Удельные объемы окислов» (стр. 351) данные о высших солеобразующих окислах отделены от данных для закисей и перекисей (как в табл. на ф. 13). (Стр. 347)

К стр. XV. Здесь в таблице точки перед и после [символов элементов означают, что в данном случае нет пустующего места, на которое должен стать какой-то новый, еще неизвестный элемент. Тире означает, что в данном случае место еще не занято и что следует ожидать открытия соответствующего нового элемента, который должен будет занять это место. (Стр. 347)

К доб. 5a. «Короткая» (стр. 352) и «длинная» (стр. 353) таблицы и таблица «по периодам» (стр. 354) характеризуются так же, как в предыдущем издании. Вместо таблиц удельных объемов введена сводная таблица (на вклейке) для выражения периодичности свойств простых веществ и различных химических соединений. — (Стр. 352)

К доб. 6a. Общий характер таблиц примерно тот же, что и в предыдущем издании «Основ химии». В «длинную» (стр. 356—357) таблицу наряду с атомными весами, включены ссылки на стр. данного издания «Основ химии», на которых описаны соответствующие элементы. Следовательно, «место» железа в системе характеризуется, по Менделееву, совокупностью всех его свойств и всех его отношений с другими элементами. Сводная табл. (стр. 360—361) несколько изменена по. ср. с изд. 5. — (Стр. 355)

К доб. 7a. Те же две таблицы — «длинная» (стр. 362—363) и «короткая», (стр. 364), которым придана немного иная внешняя форма. В них включены вновь открытые аргоновые газы и радий. Таблица «по периодам» (Стр. 365) осталась почти без изменений по ср. с изд. 6. Сводная таблица имеется, но здесь не приведена, так как она полностью совпадает с таблицей из изд. 8 (см. ст. 15 стр. 305—306). (Стр. 362)

К доб. 8а. Таблицы почти те же, что и в предыдущем издании. С ними связана характеристика периодического закона в гл. 15 «Основ химии» изд. 8 (ст. 15). «Короткая» таблица вертикального типа (стр. 368), датированная 1869—1905 гг., ныне считается классической. Она является основой для периодической системы элементов современного ее вида. Таблица «по периодам» (стр. 369) содержится в ст. 15 (стр. 290—291). (Стр. 366)

К добавлениям В

Последние главы вып. 4 «Основ химии» (изд. 1) писались примерно в то же время, как ст. 5 и 6. То, что в «Основах химии» было написано позднее ноября 1870 г., а потому не отразилось в ст. 5 и 6, частично отразилось в позднейшей ст. 7.

К доб. 1b. К стр. 803. Имеется в виду ст. 6. Таблицы, упомянутые в примечании, см. в доб. 1а (вторую и третью). (Стр. 370)

К стр. 805. Имеется в виду ст. 5. (стр. 372)

К доб. 2b. К стр. 810. Эта табл. легла в основу многих позднейших таблиц (см. доб. 1а, боковая табл. на вклейке, и доб. 3а—8а). (Стр. 376)

К стр. 834. В Научном архиве, т. I, стр. 610—611, воспроизведены дневниковые записи, сделанные в январе 1871 г., т. е. как раз тогда, когда писалась гл. XIX. Одна из этих записей гласит: «За пределом О и Н=ультиматы» (Стр. 381)

○ Там же, стр. 616—617, воспроизведена и другая запись, прямо связанная с данным текстом: «Соед{инение} RH^4 высшее, RO^4 тоже высшее. Материя простого тела, соединившись сама с собою, дает более тяжелые атомы тяжело-в{есных} элементов — они прочны, в них, в образов{ании} этих слож{ных} элемент{ов} потратилась энергия, но характер соед{инений} остался тот же. Это как C^2H^4 и C^nH^{2n} — все тоже способ{ны} соед{иняться} с X^2 , так и в элементах». Заключительная фраза этой записи гласит: «Мы говори{м}, что материя вечна, а потому и про{стые} тела вечны, но надо обратно: мы не умеем разлагать простые тела, а потому вес постоянен» (ср. ст. 7, стр. 157—158). (Стр. 381)

К доб. 3b. Подзаголовок взят из колонтитула в изд. 1 «Основ химии». — (Стр. 382)

К добавлениям С

Заметки касаются истории открытия периодического закона и связаны с защитой Менделеевым своего авторства (две статьи остро-полемиического характера — доб. 1с и 3с) и с публикацией перевода ст. 7 во французском журнале (письмо Кеневиллю — доб. 2с). Русский перевод доб. 1с и 2с сделан Т. Н. Ченцовой. В тексте доб. С указаны страницы соответствующих иностранных журналов, где эти работы были опубликованы.

К доб. 1с. Заметка написана в марте 1871 г.; опубликована на немецком языке. Русский оригинал ее не разыскан, найдены лишь черновые ее наброски. (Стр. 386)

К стр. 348. В прим * имеются в виду рефераты статей (ст. 2) и сообщений (ст. 4 и 6) Менделеева, напечатанные в немецком журнале. (Стр. 386)

○ В прим. ** имеются в виду ст. 2, 3, 4 и 6 и вып. 4 (последний) изд. 1 «Основ химии», который вышел в свет в феврале—марте 1871 г. (Стр. 386)

К стр. 349. В томе III *Berichte* за 1870 г. (стр. 990) В. Рихтер поместил корреспонденцию из СПб., в которой информировал о сообщении Менделеева, сделанном 5 декабря 1870 г. на заседании РХО (см. ст. 6 и доб. 1i). В связи с этой корреспонденцией Герстль заявил в своей корреспонденции из Лондона, опубликованной в *Berichte* за 1871 г., т. IV, стр. 132: «По поводу упоминания имени д-ра Одлинга я хотел бы обратить внимание на то, что сообщенные в недавней петербургской корреспонденции г-на В. Рихтера (эти *Berichte*, III, стр. 990) идеи Менделеева о „естественной системе элементов“ были уже несколько лет тому назад высказаны д-ром Одлингом, как это видно из статьи „Атомные веса“ в Химическом словаре Уатта» (*Watt's «Dictionary of Chemistry»*). После опубликования ответа Менделеева (доб. 1с) Герстль выступил с новой заметкой по этому же поводу (*Berichte*, IV, 1871, стр. 484), в которой заявил: «Д-р Одлинг обратил недавно мое внимание на то, что несколько лет после опубликования той статьи (речь идет о статье в Химич. словаре Уатта. — *Ред.*) он дал под названием „Металлы“ в том же самом сочинении сопоставление элементов, почти тождественное с системой Менделеева». На это новое заявление Герстля—Одлинга Менделеев не счел нужным отвечать. (Стр. 387)

○ См. ст. 2, примечание на стр. 30. (Стр. 387)

К стр. 350. Оспаривание приоритета Менделеева Бломстрандтом ни на чем не основано, так как сам Бломстрандт признавал, ссылаясь на реферат ст. 2 в *Zeitschrift für Chemie*: «С иной точки зрения на известные отношения атомных весов обратил внимание Менделеев» (*Berichte*, IV, стр. 539). (Стр. 389)

К стр. 351. В прим. *** имеется в виду реферат ст. 2, опубликованной в немецком журнале. (Стр. 389)

○ В прим. **** имеется в виду п. 5 выводов ст. 2. (Стр. 389)

○ Л. Мейер, ссылаясь на тот же реферат, указывал, приведя таблицу элементов в своей статье 1870 г.: «Следующая таблица по существу идентична данной Менделеевым». В связи с этим стоит замечание Менделеева, что Л. Мейер «невольно мог только повторить мои высказывания». (Стр. 389)

○ В прим. ***** имеются в виду предположения, высказанные Менделеевым относительно изменения принятых тогда атомных весов 1) Y, In, Th и др. (ст. 2);

2) In (ст. 3); 3) U (вып. 3 «Основ химии», изд. 1, 1870, где высказывалось предположение, что $U=240$); 4) La (там же на стр. 192 высказывалось предположение, что La должен быть трехвалентным элементом, откуда следовал бы атомный вес $La=138$ вместо $La=92$). (Стр. 389).

○ В прим.* имеется в виду ст. 5, а в прим.** — реферат сообщения Менделеева о соляных окислах (ст. 4), написанный Рихтером и опубликованный за границей. (Стр. 390)

К доб. 2с. Это доб. представляет собою предисловие к французскому переводу ст. 7, написанное в виде письма к редактору того журнала, в котором печатался этот перевод (д-ру Кеневиллю). Письмо было написано в марте 1879 г. в Ницце. Статью и письмо перевела на французский язык Л. М. Жербина. Русский оригинал письма не разыскан. В тексте доб. 2с указаны страницы французского издания письма. (Стр. 391)

К стр. 691. Имеется в виду доб. 1с. (Стр. 392)

К стр. 692. Имеется в виду ст. 11. (Стр. 393)

К стр. 693. Имеется в виду раздел 6 ст. 7. (Стр. 396)

К доб. 3с. Это доб. является прямым продолжением доб. 2с; оно представляет собою недавно обнаруженный и публикуемый впервые русский оригинал статьи, напечатанной по-немецки (датирована 4/16 апреля 1880 г.; поступила в редакцию *Berichte* 10 мая 1880 г. по новому стилю). Доб. 3с явилось ответом на статью Л. Мейера, помещенную в *Berichte* за 1880 г. (т. XIII, стр. 259), в которой безосновательно оспаривался приоритет Менделеева в открытии периодического закона. В тексте доб. 3с указаны страницы его немецкого издания. Далее русский рукописный оригинал кратко называется «оригиналом». В угловые скобки заключен текст, добавленный в немецком переводе и отсутствовавший в оригинале. (Стр. 396)

К стр. 1796. Имеется в виду доб. 1с. Первоначально в оригинале] примечание * было сформулировано так: «Эта статья моя должна быть названа второю, потому что в *Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft*, 1871, т. IV, я уже раз говорил об этом предмете. Тогда он был не признанным. Теперь, когда закон признан, я не повторяю прежнего, а прибавляю то, что считаю необходимым для полноты суждения». (Стр. 396)

○ Первоначально в оригинале начало статьи было следующим: «В ответ на претензию г. Лотара Мейера (*Berichte*, 1880, т. XIII — 259) разделить между им и мною (р. 265) честь открытия периодического закона, я посылаю в библиотеки Берлинского и Парижского Химических обществ два выпуска Журнала» {и далее, как в доб. 3с}. (Стр. 397)

⊙ В оригинале после «Общ.» в скобках стояла ссылка на «стр. 35». (Стр. 397)

⊙ В оригинале вм. слова «оттиск» стояло слово «перепечатка». (Стр. 397)

К стр. 1797. В оригинале вм. слова «эти» стояла начальная буква («В») слова «Berliner». (Стр. 397)

⊙ Фраза в оригинале начиналась словами: «А потому, если я перевожу» (Стр. 397)

⊙ Дальнейшие выдержки приводятся из ст. 2. (Стр. 397)

⊙ В оригинале примечание ** было составлено так: «Этими словами вполне выражена в марте 1869 г. основная мысль, затем далее развитая мною и подлежащая еще, как я вполне убежден, большому дальнейшему развитию, пополнению и усовершенствованию. Главное развитие этой мысли с моей стороны помещено в статью, помещенную в Lieb. Ann. Supp. VIII, или Moniteur scientifique, 1879 г., а также в моем сочинении „Основы химии“». (Стр. 397)

⊙ В оригинале после ссылки «стр. 69» в скобках стояло слово «выноска»- (Стр. 398)

⊙ В прим.* имеется в виду ст. 1. В оригинале была ссылка: «дана в Журнале Русс. Хим. Общ. т. 1, стр. 70». (Стр. 398)

⊙ В оригинале примечание ** было сначала составлено так: «Эта форма есть та, в которой и поныне мне кажется удобнее всего представить сущность периодической системы, как дано в конце этой статьи». (Стр. 398)

К стр. 1798. В оригинале в прим.*** после слов: «Эта форма» в скобках стояла дата: «Март 1869 г.». (Стр. 398)

⊙ В том же прим.*** имеется в виду реферат ст. 6. В оригинале вместо этой ссылки стояло: «в Berl. Ber.». (Стр. 398)

⊙ В оригинале в прим.* вместо слова «выдвигает» стояло: «приписывает своей изобретательности». (Стр. 399)

К прим. на стр. 1798.** В оригинале:

⊙ после слова «себе» стояла в скобках ссылка на «стр. 261, 265»;

⊙ вм. «l. с.» стояло «Ber. XIII»;

⊙ вм. «ее» стояло «мою начальную статью»;

⊙ имеется в виду реферат ст. 2;

⊙ прим. заканчивалось так: «Тот упрек „ohne mich zu nennen“ (В. Berichte III—263), который посылает мне г. Л. Мейер, я не хочу обращать на его голову, применять против него, потому что считаю — исторические факты не выигрывают от применения подобных приемов». (Стр. 399)

К прим. на стр. 1799.** В оригинале:

⊙ вм. слова «типический» стояло «начальный (типический) всей системы»;

⊙ имеется в виду реферат ст. 4;

⊙ вм. «Theorien» стояло «Chemie»;

⊙ прим. заканчивалось фразой: «Ключ системы в боре и его аналогиях». (Стр. 400)

⊙ В оригинале в прим.*** здесь стояла другая ссылка: «Moniteur scientifique 1876». (Стр. 400)

⊙ По поводу статей о происхождении нефти см. Библиографический указатель, разд. III. (Стр. 400)

⊙ В оригинале последняя фраза примечания **** была такая: «Я не хочу этим сказать, что г. Л. Мейер взял заглавие от меня, а только говорю, что он, узнав сущность моей статьи и цитируя ее, невольно лишь повторил то, что мною сказано, не прибавив ничего своего {из тех положений}, которые у меня тогда не были развиты, а потом мною же самим разъясненные». (Стр. 400)

⊙ В оригинале примечание ***** заканчивалось так: «ныне друзей Густавсона и Потылицина, а затем и других, подтвердила и эту мысль, высказанную с самого начала появления периодического закона». (Стр. 400)

⊙ В оригинале в прим.* эта фраза кончалась так: «это начальное 1869 г. мое положение». (Стр. 401)

К стр. 1800. В оригинале в п. 8 далее шла фраза: «Так уран оказывается аналогом бора и алюминия». (Стр. 401)

К прим.** на стр. 1800. В оригинале:

⊙ имеется в виду ст. 5. (Стр. 401)

⊙ все это место, после слов «в сплавленном виде», было изложено так: «Данная мною теплоемкость церия подтвердилась потом Гоглундом, а предложенное мною удвоение атомного веса урана оправдалось исследованиями Роско. В таблицах, сообщенных на съезде московских естествоиспытателей, в авг. 1869, я уже не ставил туда уран, куда его поставил в первоначальной таблице. Тогда я уже имел уверенность в том, что атомные веса In, Ur, Ce, Yt и т. п. должны быть изменены в смысле данного мною в Bull. de l'Ac. VIII Нояб. 1870». (Стр. 401)

⊙ после слова «Из» стояло: «этой статьи»;

⊙ вм. «не зная моих подлинных работ» стояло: «и не знал, конечно, моего подлинного сообщения». (Стр. 401)

К прим.*** на стр. 1800. В оригинале:

⊙ вм. слова «эти» стояло сокращенное «В.»; (Стр. 401)

⊙ после слова «он» стояло слово «наверное»; (Стр. 402)

⊙ вм. «элементов» стояло «атомов»; (Стр. 402)

⊙ вм. слов «с этой точки зрения» стояло: «а тогда». (Стр. 402)

⊙ В прим.* после слова «повторение» в оригинале стояло: «этого» (Стр. 402)

К прим.** на стр. 1801. В оригинале:

- ⊙ имеется в виду ст. 3. После слов «в тексте» стояло: «, в речи»;
 - ⊙ после даты «1870 г.» шло: «(под статью стоит декабрь 1869 г.)»;
 - ⊙ прим. кончалось так: «тем более, что у него есть русские ученики».
- (Стр. 402)

К прим.* на стр. 1801. В оригинале:

- ⊙ после названия ст. 3 стояло: «помещенная в отчетах съезда»;
 - ⊙ после слова «вопросы» шло: «и как я сам отнесся к скромным первоначально полемическим приемам г. Лотара Мейера».
- (Стр. 403)

К стр. 1801. На этой стр. цитируется реферат ст. 3: см. доб. 1i. (Стр. 403)

- ⊙ Вм. «г. Л. Мейер» в оригинале стояло «он» (Стр. 403)

К стр. 1802. Вместо «внутреннего смысла» в оригинале стояло «духа».

(Стр. 403)

- ⊙ Здесь в прим.** имеется в виду ст. 4. и ее реферат (Стр. 403)

- ⊙ В оригинале вм. «изменение» стояло: «определение». (Стр. 404)

⊙ В оригинале после даты «1869 года» фраза заканчивалась так: «все они уже в ней твердо установлены». Далее шел абзац, опущенный при переводе статьи: «Таким образом г. Лотар Мейер ничего своего в историю периодического закона не внес (мне от него нечего было заимствовать, а потому я о нем никогда и не упоминал), никаким новым фактом или обобщением его не подтвердил, а хочет теперь только пожать лавры основателя периодического закона». (Стр. 404)

⊙ В оригинале после ссылки на Carnelly шел следующий текст: «и то чрез 10 лет после моей начальной статьи (Ber. Berichte 1879, Март, р. 440, 1880 p....; Philos. Magaz. Oct., Nov., Dec., 1879), показав, что температуры плавления и магнитные свойства простых тел и их соединений стоят в периодической зависимости от атомного веса элементов*». (Здесь под «начальной статьей» имелась в виду ст. 2). К последнему слову «элементов» следовало примечание: «В статье моей, помещенной в отчетах 2-го съезда Русс. Естест. 1869 г. на стр. 64 сказано: „элементы группы церия и группы железа оказываются магнитными в своих соединениях и атомный магнетизм их представляет сходство в изменении при переходе от одного аналога к другому“. Из этого видно, что я тогда еще подозревал связь между магнитными свойствами и атомным порядком. Вся честь *открытия* этого отношения, однако, принадлежит г. Карнели. Но он напрасно полагает (Philos. Magaz., Nov., 1879, р. 368), что я не имел в виду рассмотрения свойств сложных тел по периодическому закону, потому что: 1) в моем сочинении „Основы химии“ это делается на каждом шагу, 2) закон мой так и формулирован, напр. в Lieb. Ann. 8 Supp., р. 144; С. R, т. 81, стр. {969} и 3) без этого нельзя бы мне было узнавать химические и физические свойства соединений неизвестных элементов». (Здесь в п. 2 имелись в виду ст. 7 и 11). (Стр. 404)

⊙ Как в оригинале, так и в опубликованном тексте имелась описка: вместо «1879» стояло «1869». (Стр. 404)

⊙ В оригинале эта фраза читалась так: «я мало знаком с английским языком и никогда не видел этого года (1864) Chem. News». (Стр. 404)

⊙ Слово «Prüfung» (испытание) употреблено здесь Л. Мейером в смысле проверки на право авторства. (См. следующее прим. ⊙, в котором Менделеев дает свой ответ на этот вопрос). (Стр. 404)

⊙ В оригинале предыдущее место (после слов «высказывались мысли») было изложено так: «тождественные с теми, которые составляют их славу. История однако не менее мудра, чем Соломон, и как он может предложить рассечь дитя, разве для испытания истинной матери от подложной. Истинным по существу дела творцом научного завоевания» {и далее, как в доб. 3с}. (Стр. 404)

⊙ В оригинале после даты «1717» стояло: «т. II». (Стр. 404)

К стр. 1803. Вместо слов «новый принцип» в русском оригинале стояло: «новую истину». (Стр. 404)

⊙ В оригинале вм. слова «тело» стояло слово «вещество». (Стр. 404)

⊙ В оригинале вм. слов «закон, сходный с периодическим» стояло: «периодический закон». (Стр. 404)

⊙ После ссылки на Мейера в оригинале шла фраза: «Однако Newlands не сделал новую истину, если он ее знал, предметом дальнейшего исследования, не умел ввести ее в общее научное приобретение и значит не проникся ею в достаточной мере для убедительности и развития». (Стр. 404)

⊙ Имеется в виду ст. 7. (Стр. 405)

⊙ В оригинале после слова «я» стояло слово «читал». (Стр. 405)

⊙ В оригинале после слова «закона» шла фраза: «Без них я бы не предсказал свойств неизвестных элементов и не вздумал бы искать периодического закона». (Стр. 405)

⊙ В оригинале после слова «статье» шло: «(Berichte XIII — 259) упоминать о правах г. Newlands'а и». (Стр. 405)

⊙ В оригинале вм. «Theorien» стояло «Chemie». (Стр. 405)

⊙ В оригинале вм. «установил» стояло «понимал». (Стр. 405)

⊙ См. доб. 1с. (Стр. 405)

⊙ В оригинале, после слов «оттиск своей статьи», фраза заканчивалась так: «за что я его здесь и благодарю». (Стр. 405).

⊙ Имеются в виду ст. 2 (март 1869) и ст. 3 (август 1869 г.), которые по времени их написания и опубликования являются более ранними, чем статья Л. Мейера, датированная декабрем 1869 г. и опубликованная в марте 1870 г. (Стр. 405)

⊙ В оригинале конец этого абзаца был следующим: «не могу считать чем-либо иным, как грубою ошибкою — заявление, сделанное столь известным химиком, каков г. Лотар Мейер, столь неудачно возразивший г. Вюрцу на его письмо статьею, полною неправильных претензий. Мне лично, я могу то доказать другими примерами, не нужно присвоение научного приоритета, мне дороже всего признание истинности периодического закона и его дальнейшее

развитие, в чем теперь я уверен. Но зато я никому не позволю сделать ни прямого, ни косвенного намека на то, что я что-либо от кого-либо отнял, провозглашая периодический закон, потому что подобный поступок я считаю несправедливостью». (Стр. 405)

⊙ В оригинале вместо слов «расположения элементов в таблице» стояло: «таблицы элементов». (Стр. 405)

⊙ Имеется в виду ст. 2с. Первоначально в русском оригинале ссылка делалась на *Revue scientifique*. (Стр. 405)

⊙ В оригинале к этому месту в конце статьи (к ссылке на «стр. 1432») было сделано следующее примечание, опущенное при переводе:

«Первое издание этого сочинения (начавшееся печатанием в 1868 г.) служило мне главным поводом выработки периодической системы. В 3-м издании (особенно в гл. XXVII) я развил этот закон в связи с учением о кристаллическом строении веществ, с учением о формах соединений (от RX до RX^8) и с учением об уд. объемах и расстояниях частиц. Все сочинение написано и расположено по духу и смыслу периодического закона». (Стр. 405)

К стр. 1804. В оригинале вместо слов «г. Cleve» стояло: «проф. Cleve в *Compt.* 1879». (Стр. 406)

К добавлениям D

Две работы, вышедшие в доб. D, представляют собою так же, как и ст. 14, статьи для Энциклопедического словаря. В их тексте указаны страницы словаря.

К доб. 1d. Работа была опубликована в 1892 г. (Стр. 407)

К стр. 658. Статью «Вещество» см. в доб. 2h. (Стр. 407)

К стр. 660. Спустя 3 года (в 1895 г.) Браунер признал неточность этого определения и вернулся к первоначальному значению атомного веса для Те, большому, чем для J (см. ст. 13, стр. 229). (Стр. 413)

К доб. 2d. Работа была опубликована в 1904 г. (Стр. 415)

К стр. 633. Имеются в виду ст. 14 и доб. 2h. (Стр. 417)

К стр. 634. Имеется в виду доб. 3g. (Стр. 419)

К добавлениям E

Сюда вошли фрагменты из изд. 8 «Основ химии» (предисловие написано в июле 1905 г., книга вышла в свет в 1906 г.), касающиеся открытия предсказанных элементов и подтверждения предложенных исправлений атомных весов.

Страницы в тексте помещаемых здесь фрагментов указаны по «Основам химии». В квадратных скобках указаны номера примечаний, или дополнений автора,

К доб. 1е. Фрагмент касается старых споров об атомном весе Ве. (Стр. 426)

К стр. 608. Работа Авдеева относится не к 1819 г., а к 1842 г. (Стр. 426)

К доб. 2е. Фрагмент касается открытия Ga и Sc, исправления атомного веса In и определения места редкоземельных элементов в системе. (Стр. 427)

К стр. 644. Этот фрагмент взят из статьи Браунера, которая была написана по просьбе Менделеева Браунером и помещена в дополнениях к гл. 17 «Основ химии» (стр. 644—656). (Стр. 432)

К стр. 656. Выступление Менделеева по этому докладу см. в доб. 3г. (Стр. 433)

К доб. 3е. Фрагмент касается открытия Ge. (Стр. 434)

К стр. 667. Перевод цитаты из статьи Винклера гласит: «... не подлежит больше никакому сомнению, что новый элемент есть не что иное, как предсказанный Менделеевым за пятнадцать лет до этого *экасилиций*». «Ибо едва ли может быть дано более убедительное доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем воплощение бывшего до сих пор гипотетическим «экасилиция»; и оно представляет собою поистине нечто большее, чем простое подтверждение смело выдвинутой теории, — оно означает выдающееся расширение химического поля зрения, могучий шаг в области познания». (Стр. 436)

К доб. 4е. Фрагмент касается атомного веса Te. (Стр. 436)

К доб. 5е. Фрагмент касается атомного веса членов семейства Pt, включая и Au. (Стр. 437)]

К добавлениям F

Сюда вошли два выступления Менделеева, одна его статья и один фрагмент из «Основ химии», посвященные вопросу о единстве и превращаемости химических элементов. Все эти добавления тесно связаны со ст. 13. В их тексте указаны страницы журналов, где они были напечатаны, или изд. 8 «Основ химии», откуда взят соответствующий фрагмент.

К доб. 1f. Сообщение было сделано на заседании в РФХО 9 января 1886 г. Его название дано Менделеевым (см. Архив, т. 1, стр. 151). (Стр. 438)

К доб. 2f. Эта статья представляет собою научный памфлет; она написана 27 ноября 1897 г., т. е. вскоре после открытия рентгеновых лучей (1895 г.) и

радиоактивности (1896 г.) и в год открытия электрона (1897 г.), т. е. в первые годы начавшейся «новейшей революции в естествознании», которая дала новый и весьма сильный толчок к оживлению прежних гипотез о сложности и превращаемости элементов, о единстве вещества. Неоднократно повторяющиеся попытки доказать *химическим* путем мнимое превращение элементов — серебра в золото (1897 г.), а позднее — фосфора в мышьяк (1900 г.) и другие, породили у Менделеева недоверие к подобного рода сообщениям. (Стр. 439)

К стр. 2. Имеется в виду ст. 13. (Стр. 440)

К стр. 9. Эта мысль совершенно правильна и подтверждена современной физикой. (Стр. 448)

К стр. 10. Имеется в виду ст. 13. (Стр. 448)

К доб. 3f. Это выступление полностью не было опубликовано и сохранилось только в виде приведенного здесь краткого реферата. Текст доклада Браунера см. ЖРФХО, т. XXXIV, 1902, вып. 2, отд. 1, стр. 142—153. (Стр. 450)

К стр. 4. На этой гипотезе особенно настаивал Н. Н. Бекетов в своем выступлении по тому же докладу Браунера. (Стр. 450)

К доб. 4f. Этот фрагмент взят из доп. к гл. 24, изд. 8 «Основ химии» (1906 г.). (Стр. 451)

К стр. 786. Фамилию Праут (Prout) Менделеев пишет как Прут или Проут. (Стр. 451)

К добавлениям G

Сюда вошли высказывания Менделеева, относящиеся к открытию аргона и его аналогов и к открытию радиоактивности. Часть этих высказываний находится в связи со ст. 14. В тексте доб. G указаны страницы журналов и «Основ химии», а также отдельного издания брошюры о мировом эфире, в которых содержатся вошедшие сюда высказывания.

К доб. 1g. Оба сообщения были сделаны на заседаниях в РФХО вскоре после открытия аргона (2 марта и 2 ноября 1895 г.). Вместе с доб. 2g это были первые отклики Менделеева на открытие инертных газов. (Стр. 453)

К стр. 69. Главная трудность, возникшая в связи с открытием аргона, а также и гелия, состояла в определении их места в периодической системе элементов, поскольку исходным положением Менделеева было признание всеобщности периодического закона. Отсюда следовало, что если открытые газы суть новые химические элементы, то они должны найти определенное место в системе. Однако в 1895 г. Менделееву это их место казалось неясным. Между тем в феврале

1869 г. он сам составил табличку элементов (см. ф. 14), из которой видно, что он предвидел между галоидами и щелочными металлами по крайней мере три неизвестных еще элемента x с атомными весами 2; 20; 36 и с четной атомностью. Это были открытые спустя четверть века He, Ne и Ar. По-видимому, к моменту их фактического открытия Менделеев забыл о своем же собственном предвидении. (Стр. 453)

К стр. 508. В промежутке между обоими сообщениями Менделеев ездил за границу по делам Главной палаты мер и весов. (Стр. 457)

К доб. 2g. Здесь помещено добавление Менделеева к изд. 6 «Основ химии», связанное с открытием аргона; оно было написано почти одновременно с первым из двух предыдущих сообщений (см. доб. 1g), ибо «последняя приписка» (стр. 755) датирована 19 марта 1895 г. По сути дела доб. 2g представляет собою подробный реферат, точнее сказать обзор работ по изучению аргона Релея, Рамзая, Крукса и Ольшевского. Ввиду важности этого вопроса в истории разработки периодического закона самим Менделеевым и в истории развития его взглядов на химические элементы и их периодическую систему, соответствующее дополнение к изд. 6 «Основ химии» здесь приведено полностью. По техническим соображениям выноски даны не подстрочно, как в оригинале, а в конце дополнения. (Стр. 457)

К доб. 3g. Эта работа была написана в октябре 1902 г. и опубликована сначала в виде журнальной статьи, а затем (в июле 1905 г.) вышла отдельной брошюрой. Она писалась вскоре после открытия радия супругами Кюри (1899 г.) и в год, когда Резерфорд и Содди выдвинули гипотезу, что при радиоактивных явлениях происходит распад элементов (1902 г.). Следовательно, эта работа писалась в самый разгар «новейшей революции в естествознании»; цель, которую поставил перед собой Менделеев, состояла в том, чтобы спасти от крушения старую, химико-механическую трактовку элементов, отвергнуть их новую, химико-электрическую трактовку. Такая установка неизбежно обрекала всю данную работу на неудачу. (Стр. 470)

К стр. 8. В декабре 1871 г., в самый разгар своих химических исследований, связанных с периодическим законом, Менделеев внезапно бросил это направление своих научных работ и занялся изучением разреженных газов, т. е. перешел с химической тематики на физическую. Переход этот был настолько резким, что можно установить даже точную дату, когда он совершился: в своем рабочем дневнике Менделеев сделал последнюю запись, относящуюся к изучению химии редкоземельных элементов 11 декабря 1871 г., а уже следующая запись, сделанная 14 декабря того же года, относится к постановке физических опытов с разреженными газами. Однако это не означало, что он прервал вообще свою работу

над периодическим законом, но означало лишь то, что он предполагал подойти к изучению этого закона с новой стороны, со стороны поисков новых химических элементов, более легких, чем Н. В Научном архиве, т. I, стр. 218—219, фотокопия 29, воспроизведены записи, сделанные приблизительно в то самое время (в конце 1871 г.), показывающие, что наряду с определением атомных весов редкоземельных элементов и их места в системе, Менделеев ставил перед собой задачу отыскать «эфир» в качестве легчайшего химического элемента. Соответствующая запись гласит: «Легче всего эфир. Выяснить опытом». Стрелкой указывается место этого «эфира» в системе элементов над Н. (Стр. 474)

К стр. 11. В примечании имеются в виду ст. 13. и доб. 2f. (Стр. 479)

К стр. 16. Имеется в виду ст. 2 и 4. (Стр. 485)

○ Фамилию Буабодран (Boisbaudran) Менделеев пишет иногда через «о»: Боабодран. (Стр. 486)

К стр. 22. См. табл. на стр. 497 этого тома. (Стр. 493)

○ Включение Менделеевым гипотетических элементов x и y в периодическую систему впоследствии не раз давало повод некоторым ученым включить в систему нейтрон (соответствующий y) и электрон (соответствующий x). Однако такого рода попытки нельзя считать обоснованными, ибо периодическая система есть система *химических* элементов, а нейтрон и электрон будучи *физическими* «элементарными» частицами отнюдь не являются химическими элементами, а потому не могут быть включены в один ряд с объектами, качественно отличными от них. (Стр. 493)

К стр. 37. В апреле 1902 г. Менделеев ездил в Париж с тем, чтобы лично ознакомиться с опытами над радиоактивными веществами в лабораториях супругов Кюри и Беккереля. (Стр. 513)

К доб. 4g. Фрагмент касается группы аргона; взят из изд. 8 «Основ химии». (Стр. 517)

К стр. 493. Фрагмент из изд. 6 «Основ химии» см. в доб. 2g. (Стр. 520)

○ При встрече Менделеева с Рамзаем в Берлине. (Стр. 520)

○ Ксенон Менделеев обозначает символом Хе или Хп. (Стр. 521)

К доб. 5g. Фрагмент касается радиоактивных веществ; взят из изд. 8 «Основ химии». (Стр. 522)

К стр. 733. В «Основах химии» вм. «Апри» напечатано «Генри». (Стр. 523)

К добавлениям Н

Сюда вошли первое лондонское чтение, одна статья из Энциклопедического словаря и три фрагмента из изд. 8 «Основ химии», посвященные вопросам общетеоретического и познавательного характера.

К доб. 1h. Это чтение состоялось в Лондоне 19/31 мая 1889 г. в Королевском Институте. На английский язык его перевел д-р Дункан, а в Лондоне дополнительно правил перевод В. И. Андерсон. Доб. 1h тесно связано с общим учением Менделеева о периодическом законе, поскольку оно касается истолкования таких двух фундаментальных свойств элементов, как их массы и их атомности (или, по Менделееву, форм их соединений), которые связаны между собою периодической зависимостью. Ряд общих положений из этого чтения вошло в «Основы химии», а все чтение в целом представляет образец химико-механической трактовки природы элементов. В тексте доб. 1h указаны страницы изд. 2 отдельной книги «Два лондонских чтения». Слова «позднейшая приписка» означают, что данное примечание сделано лишь при повторном издании названной книги. (Стр. 529)

К стр. 35. Имеется в виду доб. 4j. (Стр. 551)

К доб. 2h. Эта работа так же, как и другие, аналогичные ей (ст. 14 и доб. D), была написана в виде статьи для Энциклопедического словаря; она была напечатана в 1892 г. В тексте доб. 2h указаны страницы Словаря. Отсылки, напр. «(см. Атомы)», являются общепринятыми в современных энциклопедических изданиях. (Стр. 555)

К стр. 156. См. доб. 1d и 2d (Стр. 567)

© См. доб. 1d. (Стр. 568)

© Под статьей «Периодический закон» подразумевается ст. 14. (Стр. 568)

К стр. 157. См. доб. 2d. (Стр. 571)

К стр. 158. См. доб. 1h (стр. 529—530); (приведенная из доб. 1h цитата уточнена в соответствии с источником). (Стр. 572)

© См. доб. 1d. (Стр. 574)

К доб. 3h. Фрагмент касается общих вопросов химии; он взят из изд. 8 «Основ химии». (Стр. 580)

К стр. VI. Имеется в виду доб. 3g. (Стр. 587)

К доб. 4h. Фрагмент касается вопроса о познании вещества; он взят из изд. 8 «Основ химии». (Стр. 589)

К доб. 5h. Фрагмент касается строения вещества; он взят из изд. 8 «Основ химии». (Стр. 594)

К добавлениям I

Эти добавления составляют краткие авторефераты работ Менделеева. Рефераты его работ, написанные другими авторами, например В. Рихтером, сюда не вошли. В тексте рефератов указаны страницы тех журналов или трудов, где они были напечатаны.

К доб. 1i. Сюда вошли авторефераты тех работ, которые в данной книге помещены в полном виде. Названия сообщений (если не сделано оговорки) даны в соответствии с названиями полных работ. (Стр. 605)

К реферату от 6 марта 1869 г. Это реферат ст. 2. (Стр. 605)

К реферату от 23 августа 1869 г. Это реферат ст. 3. (Стр. 605)

К стр. 7. Имеется в виду ст. 2. (Стр. 605)

○ В реферате напечатано: «отличает их атомности». (Стр. 605)

К реферату от 2 октября 1869 г. Это реферат ст. 4. (Стр. 606)

К реферату от 3 декабря 1870 г. Это реферат ст. 6. Название ему дано редакцией. (Стр. 607)

К реферату от 2 декабря 1871 г. Это реферат ст. 9. Название, данное редакцией, взято из ст. 9. (Стр. 607)

К стр. 7. Имеется в виду ст. 6, где в табл. элементов для атомного веса Yt указано число 88 (со знаком вопроса). (Стр. 607)

○ Здесь числовые индексы в химической формуле стоят внизу. (Стр. 607)

К реферату от 1 марта 1873 г. Это реферат ст. 10. (Стр. 607)

К реферату от 4 ноября 1875 г. Это реферат ст. 11. Общее название обоих рефератов (этого и следующего) дано редакцией. (Стр. 608)

К стр. 337. Имеется в виду ст. 6. (Стр. 608)

К реферату от 6 ноября 1875 г. Это другой реферат той же ст. 11. (Стр. 608).

К стр. 317. Имеется в виду ст. 6. (Стр. 608)

К доб. 2i. Сюда вошли авторефераты тех работ, которые не включены в данную книгу либо потому, что они вообще не были опубликованы автором в их полном виде, либо потому, что они имеют отдаленное отношение к периодическому закону. (Стр. 609)

К реферату от 6 ноября 1869 г. Это реферат большого исследования, проведенного Менделеевым в лаборатории СПб. Университета осенью и зимою 1869 г. и опубликованного в ЖРХО (т. II, вып. 2, 1870, стр. 28—46) под заглавием «О законе теплостойкости и о сложности угольной частицы». Позднее работа имела большое значение для выяснения причины аномальной теплостойкости металлического бериллия. (Стр. 609)

К реферату от 5 марта 1870 г. Это реферат сообщения о подготовительной работе к большому исследованию «О молекулярных соединениях» (см. ст. 7, стр. 161). В полном виде это исследование не было напечатано при жизни автора. Название сообщения дано редакцией. Здесь индексы в химических формулах стоят внизу. (Стр. 610)

К реферату от 21 августа 1871 г. Сообщение об удельных объемах хлористых соединений шло в разрезе плана, намеченного Менделеевым летом 1871 г. (см. ст. 7, стр. 124); оно нигде полностью не было напечатано, как и следующие два

сообщения. Рукописный их оригинал не найден. На ф. 15 изображена периодическая система хлористых соединений, составленная примерно в августе 1871 г. и, возможно, использованная в порядке подготовки к данному сообщению. На ф. 15 (стр. 613) видно, что уд. объем $\text{TiCl}_4 = 108$. Название сообщения дано в соответствии с записью, сделанной автором (см. Архив, т. I, стр. 59). (Стр. 611)

К реферату от 24 августа 1871 г. (Сообщ. 1-е). Сообщение о кристаллизационной воде также шло в разрезе указанного плана и явилось своего рода продолжением исследования об аммиачно-металлических соединениях (см. выше, доб. 2i). Как и это последнее, оно вошло затем в статью «О молекулярных соединениях» (см. ст. 7, стр. 124). В Научном архиве, т. I, стр. 288—289, воспроизведен набросок таблицы «соед{инений} с крист{аллизационною} водою». По всей вероятности он сделан как раз в 1871 г. Название сообщения дано в соответствии с записью автора (см. Архив, т. I, стр. 60). Здесь индексы в формулах стоят внизу. (Стр. 611)

К реферату от 24 августа 1871 г. (Сообщ. 2-е). Выступление по вопросу об изоморфизме фтористых соединений сделано в порядке развития мыслей, высказанных в ст. 7 (стр. 140). Название сообщения дано редакцией. (Стр. 612)

К реферату от 12 ноября 1881 г. Сообщение не было полностью опубликовано; рукописный его оригинал также не найден. Название сообщения дано в соответствии с записью автора (см. Архив, т. I, стр. 68). Индексы в формулах стоят внизу. (Стр. 612)

К реферату от 2 декабря 1882 г. Это реферат сообщения о работе, послужившей подготовкой к доб. 1h. Название дано в соответствии с записью, сделанной автором (см. Архив, т. I, стр. 70). В полном виде эта подготовительная работа не была опубликована. Ее рукописный оригинал не разыскан. (Стр. 615)

К добавлениям J

Работы, вошедшие в этот раздел добавлений, относятся к 1855—1861 гг.; они сделаны в порядке приближения Менделеева к открытию периодического закона и фактически послужили определенными этапами в подготовке открытия этого закона. В «Основах химии» (см. ст. 15, стр. 274) перечисляются четыре измеримых свойства элементов: а) изоморфизм, б) отношение объемов сходственных соединений элементов, в) состав солеобразных их соединений и г) отношение в весе атомов элементов. Эти «четыре стороны дела» Менделеев считает весьма важными для естественной системы элементов. Отправляясь от этих именно четырех сторон, молодой Менделеев начал приближаться к своему главному открытию. Для того чтобы читатель мог составить хотя бы некоторую картину этого исторического приготовления периодической системы элементов, в заключительную часть добавлений включены фрагменты из двух первых диссертаций

Менделеева, посвященных изоморфизму и удельным объемам, его письмо об атомах и атомных весах и его статья о пределах, т. е. формах соединений. Таким образом, по каждой из названных выше четырех сторон дела приводятся либо одна цельная работа, либо несколько фрагментов, главным образом, таблиц.

К доб. 1j. Здесь приведены — три таблицы, список изоморфных веществ и система элементов Грема — из диссертации Менделеева, представленной им летом 1855 г. по окончании Главного Педагогического Института в СПб. и напечатанной в 1855—1856 гг. Большой интерес с точки зрения истории приготовления открытия периодического закона представляет в диссертации разбор различных способов разбивки элементов на естественные группы по их изоморфизму, а также разбивка изоморфных веществ по типу кристаллических систем. В большинстве случаев такая разбивка соответствовала как раз тем естественным группам, которые Менделеев начал сопоставлять между собою в начале 1869 г. по величине атомных весов их членов (см. ст. 2, а также ст. 6, 7, 13, 14, 15, доб. 1с, 2с и другие).

Список и таблицы воспроизводятся с сохранением старого способа написания формул и старых значений атомных весов. В некоторых формулах индексы у символов элементов стоят не вверху, как обычно у Менделеева, а внизу. Ради унификации они всюду поставлены вверху.

Старые формулы окислов писались тогда в трудах по неорганической (или минеральной) химии и, особенно, по минералогии таким способом, что, во-первых, число атомов О обозначалось соответствующим числом точек над символом окисленного элемента. Например, $\ddot{P}$ обозначало PO_5 , $\dot{Ca}$ — CaO , $\ddot{C}$ — CO_2 и т. д. Во-вторых, удвоенное число атомов окисленного элемента обозначалось без индекса «2», а при помощи черты, перечеркивающей символ элемента, например, $\overline{Al}$ обозначало Al^2O^3 , $\overline{Fe}$ — Fe^2O^3 и т. д. В-третьих, формулы солей писались по электрохимической (дуалистической) системе Берцелиуса как соединение двух окислов — основного и кислотного. Например, $CaCO_3$ писалось как соединение $CaO \cdot CO_2$ или $\dot{Ca}\ddot{C}$. В-четвертых, при наличии двойных солей или смешанных окислов, соответствующие элементы охватывались сверху одной общей скобкой, над которой ставилось нужное число точек. Например, горький шпат $(\frac{1}{2}Ca \frac{1}{2}Mg)CO_3$ или $\frac{1}{2}CaO \cdot \frac{1}{2}MgO \cdot CO_2$ обозначался так: $\overline{\dot{Ca}\ddot{Mg}\ddot{C}}$.

Старые атомные веса. Диссертация «Изоморфизм» была написана до того, как в 1860 г., на Международном съезде в Карлсруэ были утверждены истинные значения атомных весов, ставшие с тех пор общепринятыми. В 1854—1856 гг. особенно в минералогии сохранялась еще старая система атомных весов, берущая свое начало от того же Берцелиуса, хотя Менделеев уже во многом следовал за системой атомных весов Жерара. Во-первых, атомные веса ряда элементов, в особенности С и О, были уменьшены вдвое, например считалось $C=6$, $O=8$ (при $H=1$) или $C=75$, $O=100$ (при $H=12,5$). Соответственно этому атомные веса

многих металлов были также уменьшены вдвое, например, $\text{Ca}=20$, $\text{Ba}=68,5$, $\text{Al}=13,5$ и т. д. В этих случаях, в силу того, что атомные веса у всех входящих в соединения элементов уменьшались вдвое, формулы окислов и солей получались верные. Например, Al_2O_3 или Al_2 , CaO или Ca , BaCO_3 или BaOCO_2 или BaC и т. д. Во-вторых, атомные веса у некоторых других элементов признавались такими, каковы они суть в действительности, т. е. истинными (у щелочных металлов, у группы меди, у галлоидов, у группы фосфора и других). В этом случае правильные формулы получались лишь при том условии, когда в соединения входили лишь те элементы, которым приписывались истинные значения атомных весов. Например PCl_5 , KJ , AgCl и т. д. Если же соединялись между собой представители обеих категорий, то формулы получались *неверные*. Например, вместо K_2O писалось KO или K , вместо P_2O_5 — PO_5 или P и т. д. В-третьих, по системе Берцелиуса атомный вес O принимался не за 16 единиц, а за 100 (при $\text{H}=12,5$). Поэтому, для перехода на ныне принятую систему ($\text{O}=16$), старые значения атомных весов следовало бы делить на 6,75. Но так как значения атомного веса O было уменьшено вдвое, что соответствовало $\text{O}=8$, то делить следовало бы не на 6,75, а на 12,5.

В тексте таблиц и списка указаны страницы Горного журнала за 1855 г. (Стр. 616)

К стр. 272. В журнале дважды подряд напечатано Co ; по-видимому, в одном случае должно было стоять Ca . (Стр. 617)

К стр. 274. Брукит означает TiO_2 . (Стр. 618)

К стр. 287. В журнале у Na и K отсутствует общая скобка (парантеза); это очевидная опечатка. (Стр. 622)

К стр. 288. То же (как и в предыдущем случае) у AgBr , NH_4Cl , KCl и KJ . (Стр. 623)

К стр. 289. То же (как в обоих предыдущих случаях) у KNO_3 и NaNO_3 (Стр. 623)

К стр. 306. В журнале опечатка: вм. Ni^2As стоит Ni_4As . (Стр. 634)

К доб. 2j. Здесь приведены Положения (тезисы) магистерской диссертации об удельных объемах и две таблицы атомных весов и атомных объемов элементов из самой диссертации. При жизни Менделеева была опубликована в Горном журнале лишь первая часть его диссертации. В отношении написания формул и значений атомных весов см. примечание к доб. 1j. Например, вместо CaCl_2 пишется CaCl , вместо BaSO_4 — Ba^2SO_4 и т. д. Если символ элемента написан с маленькой буквы, то это означает, что взят не атомный вес, а эквивалентный вес данного элемента. Например, si означает $\frac{1}{2} \text{Si}$, причем $\text{Si}=14$, $\text{al}=\frac{1}{3}\text{Al}$, причем $\text{Al}=13,5$ и т. д. Иными словами, $\text{Si}=2\text{si}$, $\text{Al}=3\text{al}$. О написании формул (по типической теории) органических соединений см. примечания к доб. 4j.

В тексте Положений указаны страницы их отдельного издания, а в тексте таблицы — страницы журнала, где была напечатана первая часть диссертации (Стр. 636)

К положениям дисс. «Удельные объемы». К стр. 5. Фамилию Joule Менделеев пишет «Юле», позднее — «Джуль». (Стр. 637)

К стр. 7. Фраза не закончена. Подразумевается, что и без изоморфизма химически сходные вещества имеют нередко близкие значения удельных объемов. Возможно, что конец п. 18 и начало п. 19 следовало читать так: «ибо, и без изоморфизма, 19) сходственные тела очень часто имеют близкие удельные объемы». (Стр. 638)

К стр. 9. В оригинале была опечатка, которая здесь исправлена. (Стр. 639)

© В оригинале опечатки: вм. 126 стоит 121. (Стр. 640)

К табл. из дисс. «Удельные объемы». К стр. 289. Таблица I представляет собой пай, т. е. атомные веса элементов по системе Жерара. В первой строке (рядом с символом элемента) стоит принятое (среднее) значение атомного веса (при $O=100$, $H=6,25$). Далее следуют результаты отдельных определений атомного веса и имена химиков, которые этим занимались, а в скобках — даты. (Стр. 646)

К стр. 294. «Циркон» означает здесь цирконий. (Стр. 650)

К стр. 310. Из табл. III подлинника взяты данные только для простых веществ (первые 44 вещества по порядку). В первой строке (вслед за символом элемента) приведен расчет: значение атомного веса (при $O=100$) делится на значение удельного веса, что в итоге дает значение удельного объема. Данные, содержащиеся в этой таблице, были использованы Менделеевым позднее (в 1869 г.), когда он делал расчеты атомных объемов как функции атомных весов элементов см. ф. 6 в ст. 3). (Стр. 650)

К стр. 311. В журнале вм. «диморфном» напечатано «диаморфном». (Стр. 651)

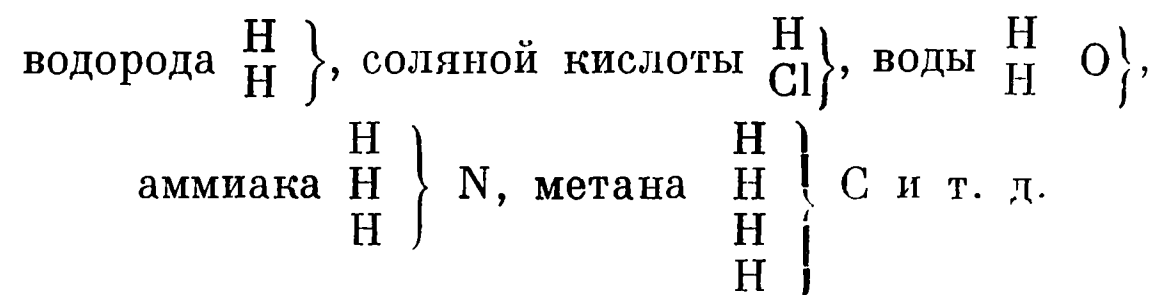
К доб. 3j. Это письмо Менделеев послал в СПб. своему учителю, А. А. Воскресенскому, сразу же после своего возвращения в Гейдельберг из Карлсруэ, где он участвовал в работе первого Международного съезда химиков. В тексте указаны страницы отдельного оттиска этого письма. (Стр. 660)

К стр. 1. Здесь и далее «Герар» значит «Жерар». (Стр. 660)

К доб. 4j. Эту заметку перевел на французский язык сам Менделеев (вместе с Л. Н. Шишковым). Она была доложена Н. Н. Зининым в СПб. Академии наук. и опубликована в Бюллетене Академии. Рукописный оригинал, кроме нескольких черновых набросков, не сохранился. Идея пределов, т. е. предельной способности атомов определенного элемента, например углерода, присоединять другие атомы или радикалы, сыграла большую роль при разработке Менделеевым периодического закона в 1869 г. (см. ст. 4). В тексте доб. 4j указаны страницы

сборников *Mélanges physiques et chimiques*, где была в 1861 г. перепечатана данная статья. (Стр. 669)

К стр. 39. Типические формулы, которыми пользуется здесь Менделеев, предполагают подведение всех органических соединений под тот или иной тип простейших неорганических соединений, например, под тип



Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в таком случае будет записан по типу воды так: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$. В таком случае возникает необходимость различать «радикальный» O, полностью входящий в кислотный радикал, и «типический» O, входящий в гидроксил. Например, уксусная кислота запишется так: $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}_r \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_t$ по типу воды $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_t$, где O_r есть «радикальный» O, а O_t — «типический». (Стр. 671)

К стр. 41. Формулы глиоксиловой, хелидовой и некоторых других кислот не вполне соответствуют позднейшим представлениям о их составе. (Стр. 672)

К стр. 42. Бензин=бензол. (Стр. 673)

⊙Бензоен=толуол. (Стр. 673)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТРУДОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО ПЕРИОДИЧЕСКОМУ ЗАКОНУ

Библиография подразделяется на (I) труды, включенные в данную книгу (полностью или частично) в качестве статей; (II) в качестве добавления, и (III) труды, не включенные в нее, в том числе работы, не напечатанные при жизни Менделеева. Приводятся названия работ, напечатанных в иностранных журналах на соответствующих языках. Литературные источники указываются в хронологическом порядке. Звездочкой* отмечен тот источник, по которому воспроизведен текст статьи или добавления в данном томе. Значком © обозначен русский рукописный текст, взятый за основу для обратного перевода данной работы на русский язык. Работам, перечисленным в разделе III, дается краткая характеристика. Все статьи и добавления, кроме авторефератов, подписаны автором; авторефераты подписей не имеют. По поводу сокращений см. список сокращенных названий литературных источников в конце тома.

I. ТРУДЫ, ВКЛЮЧЕННЫЕ В ДАННЫЙ ТОМ В ВИДЕ СТАТЕЙ

Статья 1. 1) *Отдельный листок с русским заголовком; 2) отдельный листок «Essai d'une système des éléments d'après leurs poids atomiques et fonctions chimiques», par D. Mendeleef, profess. de l'Univers. à S-Pétersbourg, 1/ III 1869; 3) Д. Менделеев, «Основы химии», ч. 1, 1869, стр. IV; 4) «Versuch eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen», von D. Mendeleef, professor an der Universität zu St. Petersburg (Journal für praktische Chemie, 1869, B. 106, Heft 4, S. 251); 5) сб. 1926 г., стр. 3; 6) т. II, стр. 1; 7) сб. 1934 г., стр. 3; 8) сб. «Периодический закон и его философское значение», 1947, стр. 39; 9) т. XIII, стр. 12; 10) Новые материалы, стр. 14—15; 11) Научный архив, т. I, стр. 30—31.

Статья 2. 1) *ЖРХО, т. I, 1869, вып. 2 и 3, стр. 60—77; 2) Автореферат: ЖРХО, т. I, вып. 2 и 3, стр. 35, перепечатан в т. II, стр. 2; 3) Реферат (без подписи): «Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente», von D. Mendelejeff (Zeitschrift für Chemie, Neue Folge, 1869, B. V, S. 405—406; перепечатан в сб. серии Ostwald's Klassiker, № 68, Leipzig, 1913, S. 18—19, в т. II, стр. 17—18 и в Научном архиве, т. I, стр. 34—35); 4) Реферат в статье Ф. Савченкова «Отношения между атомными весами элементов», Горный журнал, 1871, ч. II, № 5, стр. 234—251; перепечатан в Научном архиве, т. I, стр. 749—761); 5) сб. Das Natürliche System der chemischen Elemente. Abhandlungen von Lothar Meyer und D. Mendelejeff. Ostwald's Klassiker, № 68, Leipzig, Aufl. 1895; Aufl. 1913; S. 20—40; 6) сб. 1926 г., стр. 4—20; 7) сб. 1931 г. (в выдержках), стр. 13—21; 8) т. II, стр. 3—16; 9) сб. 1934 г., стр. 4—20; 10) Научный архив, т. I, стр. 311—327 (с редакционными поправками, произведенными автором весной 1871 г.).

Статья 3. 1) *Труды 2-го съезда русских естествоиспытателей и врачей в Москве, 1870, ч. I, отд. 2, стр. 62—71; 2) Автореферат: Протоколы 2-го съезда русских естествоиспытателей. Второе заседание отделения химии (отдельное печатное издание), стр. 6—7; перепечатано в Трудах съезда, т. I, 1870; перепечатано в т. II, стр. 19; перепечатано в сб. 1934 г., стр. 21; перепечатано в Научном архиве, т. I, стр. 75; 3) сб. 1926 г., стр. 21—32; 4) т. II, стр. 20—29; 5) сб. 1934 г., стр. 22—34.

Статья 4. 1) *ЖРХО, т. II, 1870, вып. 1, стр. 14—21; 2) Автореферат: ЖРХО, т. I, 1869, вып. 8 и 9, стр. 213; перепечатано в т. II, стр. 30; перепечатан в сб. 1934 г., стр. 35; 3) Реферат В. Рихтера (V. Richter): Berichte, B. II, 1869, S. 553; перепечатан в Научном архиве, т. I, стр. 88—90; 4) сб. 1926 г., стр. 33—40; 5) т. II, стр. 31—37; 6) сб. 1934 г., стр. 36—43.

Статья 5. 1) На немецком языке под заглавием «Ueber die Stellung des Ceriums im System der Elemente», Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg, t. XVI, 1871, p. 45—50; 2) *под тем же заглавием, Mélanges physiques et chimiques, t. VIII, 1871, p. 445—454; 3) в переводе на русский язык В. Я. Курбатова: т. II, стр. 135—139; 4) © русский рукописный оригинал: Научный архив, т. I, стр. 152—159; 5) немецкий перевод Менделеева, там же, стр. 161—168.

Статья 6. 1) * ЖРХО, т. III, 1871, вып. 2, стр. 25—56; 2) автореферат: ЖРХО, т. III, 1871, вып. 1, стр. 7; перепечатан в т. II, стр. 53; перепечатан в сб. 1934 г., стр. 44; 3) реферат В. Рихтера (V. Richter), Berichte, B. III, 1870, S. 990—992; перепечатан в Научном архиве, т. I, стр. 188—191; 4) реферат в статье Ф. Савченкова (вместе со ст. 2), Горный журнал, 1871, ч. II, № 5, стр. 234—251; перепечатан в Научном архиве, т. I, стр. 749—761; 5) сб.

1926 г., стр. 41—70; 6) сб. 1931 г. (в выдержках стр. 21—35; 7) т. II, стр. 140—163; 8) сб. 1934 г., стр. 45—73; 9) последняя страница рукописного оригинала, Научный архив, т. I, стр. 180—183.

Статья 7. 1) * На немецком языке в переводе Ф. Вредена под заглавием «Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente», Liebig's Annalen, 1871, Supplementband VIII, Heft 2, S. 133—229; 2) на английском языке (в извлечении), под заглавием «The chemistry of the Future» (без подписи), The Quarterly Journal of science. W. Crookes, № LV, July, 1877; 3) на французском языке в переводе Л. М. Жербиной под заглавием «La loi périodique des éléments chimiques», Le Moniteur scientifique, troisième série, t. IX, 1879, p. 691 и далее; 4) в переводе на английский язык (полном) под заглавием «The periodic Law of the chemical elements», Chemical News, v. XL, 1879, № 1042—1048; v. XLI, 1880, № 1049—1060; 5) в серии Ostwald's Klassiker, № 68, Aufl. 1895; Aufl. 1913; S. 41—118; 6) в переводе на русский Б. Н. Меншуткина, сб. 1926 г., стр. 70—133; 7) сб. 1931 г. (выдержка), стр. 35—36; 8) в переводе на русский В. Я. Курбатова, т. II, стр. 164—215; 9) в переводе Б. Н. Меншуткина, сб. 1934 г., стр. 79—142; 10) © русский рукописный оригинал: Новые материалы, стр. 19—83; 11) он же, т. XXV, стр. 239—305; 12) русский оригинал и немецкий перевод Вредена (параллельным текстом), Научный архив, т. I, стр. 343—483.

Статья 8. 1) * ЖРХО, т. III, 1871, вып. 8, стр. 284—286; 2) т. II, стр. 216—218; 3) сб. 1934 г., стр. 74—77; 3) черновой набросок, Научный архив, т. I, стр. 559—560.

Статья 9. 1) Автореферат, ЖРХО, т. IV, 1872, вып. 1, стр. 7; перепечатан в т. II, стр. 219; перепечатан в сб. 1934 г., стр. 78; перепечатан в Научном архиве, т. I, стр. 700; 2) * рукописный оригинал, Научный архив, т. I, стр. 697—698.

Статья 10. 1) * ЖРХОиФО, т. V, 1873, вып. 3, отд. 1, стр. 119—130; 2) Автореферат, ЖРХОиФО, т. V, 1873, вып. 4, отд. 1, стр. 135; перепечатан в т. II, стр. 249; 3) немецкий перевод (с добавлениями) под заглавием «Ueber die Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes bei die Ceritmetallen», Liebig's Annalen, B. 168, 1873, Heft 1, S. 45—63; 4) реферат Berichte, B. VI, 1873, S. 558; 5) т. II, стр. 239—247; добавление, сделанное в немецком переводе, приведено там же, стр. 248; 6) сб. 1934 г., стр. 143—153.

Статья 11. 1) * На французском языке под заглавием «Remarques à propos de la découverte du gallium», Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris, t. 81, 1875, p. 969—972; 2) автореферат сообщения в РФО, ЖРХОиФО, т. VII, 1875, вып. 9, отд. 1, стр. 337; перепечатан в т. II, стр. 251; 3) автореферат сообщения в РХО, ЖРХОиФО, т. VII, 1875, вып. 9, отд. 1, стр. 316—317; перепечатан в т. II, стр. 250; перепечатан в сб. 1934 г., стр. 154; 4) реферат, Berichte, B. VIII, 1875, S. 1680; 5) т. II, стр. 252—255 (в русском переводе);

6) французский рукописный оригинал и русский перевод Т. Н. Ченцовой, журнал «Вопросы философии», 1950, № 2, стр. 260—263.

Статья 12. 1) * Автореферат, ЖРФХО, т. XIII, 1881, вып. 8, отд. 1, стр. 517—520; 2) реферат: *Berichte*, В. XIV, 1881, S. 2821—2829; т. II, стр. 290—292; 3) сб. 1934 г., стр. 155—158.

Статья 13. 1) ЖРФХО, т. XXI, 1889, вып. 5, часть химич., отд. 1, стр. 233—257 (с подзаголовком «Фарадеевское чтение (Faraday Lecture) в Английском Химическом Обществе Д. Менделеева»; 2) английский перевод под заглавием «The periodic Law of the Chemical Elements», *Journal of the Chemical Society*, v. LV, 1889, p. 634—656; 3) книга «Добавление к Основам химии. Два Лондонских чтения Д. Менделеева», 1889, тип. В. Демакова, СПб.; * «Два лондонских чтения Д. Менделеева», изд. 2, 1895, СПб., тип. В. Демакова, стр. 39—63; 4) французский перевод под заглавием «La loi périodique des éléments chimiques», *Le Moniteur scientifique*, sér. 4, t. 3, 1889, part 2, livr. 572, p. 899—904; 5) сб. 1926 г., стр. 134—152; 6) (выдержка) сб. 1931, стр. 36—41; 7) т. II, стр. 347—366; 8) сб. 1934 г., стр. 161—183; 9) сб. «Faraday Lectures», London (на английском языке).

Статья 14. 1) * Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона, т. XIII, полутом 45, СПб., 1898, стр. 311—323; 2) французский перевод под заглавием «Comment j'ai trouvé la système périodique des éléments», *Revue générale de Chimie pure et appliquée*, t. I, 1899, Paris, p. 210 и далее; p. 510 и далее; 3) т. II, стр. 409—433.

Статья 15. 1) * «Основы химии», изд. 8, СПб., 1906, гл. XV, стр. 246—264; дополнения к гл. XV, стр. 609—624; 2) сб. 1926 г., стр. 160—163 (выдержка из доп. к гл. XV); 3) сб. 1931 г., стр. 41—45 (та же выдержка); 4) «Основы химии», изд. 9, 1927 г.; изд. 10, 1931 г.; изд. 11, 1932 г.; изд. 12, 1934 г.; изд. 13, 1947 г.; 5) т. II, стр. 497—500 (таблицы из гл. XV) и стр. 502—518 (выдержки из доп. к гл. XV). 6) сб. 1934 г., стр. 223—226 (выдержки из доп. к гл. XV); т. XXIV, стр. 110—164.

II. ТРУДЫ, ВКЛЮЧЕННЫЕ В ДАННЫЙ ТОМ В ВИДЕ ДОПОЛНЕНИЙ

Добавления А (указываются в последовательности стр. каждого издания).

1) * «Основы химии», изд. 1, ч. 1, 1869, стр. IV, 356—357; ч. 2, 1871, в начале тома; изд. 2, ч. 1, 1872, стр. IV; ч. 2, 1873, в начале тома; изд. 3, ч. 1, 1877, стр. XII; ч. 2, 1877, стр. 848, 855, 857, 1432; изд. 4, ч. 1, 1881, стр. XV, XVI; ч. 2, 1882, стр. 679, 686, 687; изд. 5, 1889, стр. VII, VIII, 464/465; изд. 6, 1895, стр. X, XI, 456—457; изд. 7, 1903, стр. IX, X; изд. 8, 1906, стр. VII, VIII; 2) сб. 1926 г., стр. 153—159 (разрозненные таблицы из восьми изданий «Основ химии»). 3) т. II, стр. 54/55, 226, 256, 266, 271, 273, 293, 294, 300, 301, 312—313, 322.

394/395, 442—445, 456—459 (часть таблиц из первых семи изданий «Основ химии»); 4) сб. 1934 г., стр. 227—232 (несколько таблиц из последних пяти изданий «Основ химии»); 5) таблицы изд. 8 «Основ химии» воспроизведены во всех последующих пяти изданиях этой книги, также в томе XXIV, стр. 54—56; 6) таблицы изд. 1 «Основ химии» воспроизведены в т. XIII и XIV; пометки Менделеева, сделанные на табл. из ч. 2, изд. 1. «Основ химии» см. Научный архив, т. I, стр. 218—221, 606—607.

Добавления В. 1) * «Основы химии», изд. 1, ч. 2, 1871, стр. 803—808, 809—812, 832—835, 940—942; 2) т. II, стр. 100—106, 110—111, 133—134; 3) т. XIV,

Добавления С. Доб. 1с.: 1) * На немецком языке под заглавием «Zur Frage über das System der Elemente», Berichte, B. IV, 1871, S. 348—352; 2) русский перевод В. А. Курбатова, т. II, стр. 220—223; 3) немецкий оригинал, Научный архив, т. I, стр. 331—335; 4) русский перевод Т. Н. Ченцовой, там же, стр. 336—340; 5) черновой набросок, там же, стр. 328—330.

Доб. 2с.: 1) * Как предисловие к ст. 7 (см. выше, п. 3 библиографии к ст. 7), Le Moniteur scientifique, sér. 3, t. IX, 1879, p. 691—693; 2) русский перевод В. Я. Курбатова, т. II, стр. 278—281.

Доб. 3с.: 1) * На немецком языке под заглавием «Zur Geschichte des periodischen Gesetzes», Berichte, B. XIII, 1880, S. 1796—1804; 2) русский перевод В. Я. Курбатова, т. II, стр. 282—289; 3) © рукопись «К истории периодического закона», хранится в Музее-архиве Д. М. Менделеева при ЛГУ (готовится к печати).

Добавления D. Доб. 1 d.: 1) * Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона, т. VII, СПб., 1892, стр. 658—660; 2) т. II, стр. 385—391; Доб. 2d.: 1) * Тот же словарь, т. XL, СПб., 1904, стр. 632—636; 2) т. XV, стр. 635—644.

Добавления E (указываются в последовательности стр. изд. 8). Источники см. ст. 15. 1) * «Основы химии», изд. 8, 1906, стр. 283—286, 296, 608, 643—644, 651, 656, 666—667, 720, 788.

Добавления F. Доб. 1 f: 1) * ЖРФХО, т. XVIII, 1886, вып. 1, отд. 1, стр. 66—67; 2) т. II, стр. 311; 3) сб. 1934 г., стр. 159—160; 4) т. XV, стр. 587—588.

Доб. 2 f: 1) * Журнал Журналов и Энциклопедическое обозрение, 1898, № 1, СПб., стр. 1—11; 2) т. II, стр. 434—441.

Доб. 3f: 1) * Под общим заглавием «XI-й съезд Русских естествоиспытателей и врачей в СПб. (20—30 декабря 1901 г.)», ЖРФХО, т. XXXIV, 1902, вып. 1, отд. 2, стр. 4.

Доб. 4f: Источники см. ст. 15. 1) * «Основы химии», изд. 8, 1906, стр. 786—787.

Добавления **Г. Доб. 1g**: 1) * ЖРФХО, т. XXVII, 1895, вып. 2, отд. 1, стр. 69—72; ЖРФХО, т. XXVII, 1895, вып. 8, отд. 1, стр. 508; 2) т. II, стр. 405—408.

Доб. 2g: 1) * «Основы химии», изд. 6, 1895, СПб., Дополнение, стр. 749—755; т. II, стр. 401—404 (выдержки).

Доб. 3g: 1) Вестник и Библиотека Самообразования, 1903, № 1, столб. 25—32; № 2, столб. 83—92; № 3, столб. 113—122; № 4, столб. 161—176; 2) * отдельная брошюра «Попытка химического понимания мирового эфира», Д. Менделеев, СПб., 1905, типолитография М. П. Фроловой, 40 стр.; 3) немецкий перевод Tschulok, Prometheus, 1903; 4) английский перевод Каменского, под заглавием «An Attempt towards a Chemical Conception of the Ether», London, 1904, Longmans, Green and Co, 51 p.; 5) перевод на эсперанто под заглавием «Provo de Kemia Kompreno de l'mond etero», Paris, 1904, 18 p.; 6) изд. 2 отдельной брошюры, СПб., 1910 г., типография М. П. Фроловой, 54 стр.; 7) т. II, стр. 463—496; 8) сб. 1934 г., стр. 184—222.

Доб. 4g. Источники см. ст. 15. 1) * «Основы химии», изд. 8, 1906, стр. 92—94, 493—494.

Доб. 5g. Источники см. ст. 15. 1) * «Основы химии», изд. 8, 1906, стр. 732—736; т. XXIV, стр. 165—170.

Добавления **Н. Доб. 1 h**. 1) С подзаголовком «Лекция проф. Д. И. Менделеева, приготовленная к прочтению в Лондонском Королевском Институте Royal Institution», Северный Вестник, 1889, № 6, отд. 1, стр. 27—46; 2) английский перевод д-ра Дункана (редакция В. И. Андерсона), под заглавием «An Attempt to apply to Chemistry one of the Principles of Newton's Natural Philosophy», Chemical News, 1889, vol. LX, № 1545, p. 1—4, № 1546, p. 15—17, № 1547, p. 30—32; 3) отдельная брошюра под тем же заглавием, Royal Institution of Great Britain, Weekly Evening Meeting, Friday, May 31, 1889, London, Printed by W. Clowes and Sons, 20 p.; 4) книга: «Добавление к Основам химии. Два Лондонских чтения Д. Менделеева», 1889, СПб., тип. В. Демакова; 5) * «Два Лондонских чтения Д. Менделеева», изд. 2, 1895, СПб., тип. В. Демакова, стр. 16—38; 6) т. VIII, стр. 637—659.

Доб. 2 h: 1) * Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона, т. VI, полутом 11, 1892, стр. 151—161; 2) т. II, стр. 367—384.

Доб. 3 h: Источники см. ст. 15. 1) «Основы химии», изд. 8, 1906, стр. III—VI; 2) т. II, стр. 502 (отрывок); 3) т. XXIV, стр. 47—53.

Доб. 4 h: Источники см. ст. 15. 1) «Основы химии», изд. 8, 1906, стр. 405—407, 410—411; 2) т. XXIV, стр. 88—91, 97—99.

Доб. 5 h: Источники см. ст. 15. 1) «Основы химии», изд. 8, 1906, стр. 79—81, 481—485; 2) т. XXIV, стр. 101—106.

Добавления **I. Доб. 1 i**: * ЖРХО, т. I, 1869, вып. 2 и 3, стр. 35 (см. ст. 2); отдельный оттиск протоколов 2-го съезда Русских естествоиспытателей и

врачей в Москве, протокол второго заседания отделения химии съезда 23 августа 1869 г., стр. 6—7 (см. ст. 3); ЖРХО, т. I, вып. 8 и 9, 1869, стр. 213 (см. ст. 4); ЖРХО, т. III, 1871, вып. 1, стр. 7 (см. ст. 6); ЖРХО, т. IV, 1872, вып. 1, стр. 7, (см. ст. 9); ЖРХОиФО, т. V, 1873, вып. 4, отд. 1, стр. 135 (см. ст. 10); ЖРХОиФО, т. VII, 1875, вып. 9, отд. 1, стр. 337 (см. ст. 11); ЖРХОиФО, т. VII, 1875, вып. 9, отд. 1, стр. 316—317 (см. ст. 11).

Доб. 2i: * ЖРХО, т. I, 1869, вып. 8 и 9, стр. 216 (т. XV, стр. 300); автореферат на немецком яз., под заглавием «Ueber die Berechnung der specifischen Wärme chemischen Verbindungen», Zeitschrift für Chemie, B. VI, 1870, S. 200—205 (т. XXV, стр. 231—238); реферат В. Рихтера (V. Richter) на немецком яз., Berichte, B. II, S. 662; * ЖРХО, т. II, 1870, вып. 4, стр. 91 (т. II, стр. 52); реферат В. Рихтера на немецком яз., Berichte, B. III, 1870, S. 422—423 (Научный архив, т. I, стр. 651—652, немецкий текст, а также русский перевод Т. Н. Ченцовой); * Протоколы 3-го съезда Русских естествоиспытателей и врачей в Киеве, протокол первого заседания химической секции съезда 21 августа 1871 г., стр. 3 (ЖРХО, т. III, 1871, вып. 7, стр. 248; Труды 3-го съезда Русских естествоиспытателей и врачей, 1873, отд. 3, стр. 2; немецкий реферат В. Рихтера, Berichte, B. IV, 1871, S. 931; т. XV, стр. 316; Научный архив, т. I, стр. 558, немецкий реферат). * (Два автореферата) Протоколы того же съезда, протокол третьего заседания химической секции съезда 24 августа 1871 г. (ЖРХО, т. III, 1871, вып. 7, стр. 249; Труды того же съезда, отд. 3, стр. 7; немецкий реферат В. Рихтера, Berichte, B. IV, 1871, S. 931, 933; т. IV, стр. 224, т. XV, стр. 318; Научный архив, т. I, стр. 297—299, перевод немецкого реферата Т. Н. Ченцовой); * ЖРФХО, т. XIII, 1881, вып. 9, отд. 1, стр. 561—562 (т. XV, стр. 333—334); * ЖРФХО, т. XV, 1883, вып. 1, часть химич., отд. 1, стр. 3 (т. VIII, стр. 635).

Добавления J. Доб. 1Jj: 1) * Горный журнал, 1855 г., № 8, стр. 229—440; № 9, стр. 405—467; (из этого журнала извлечены табл. со стр. 271—276, 278, 285—290; 296—299, 303—306); 2) отдельное издание под заглавием «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу», СПб., 1856, тип. И. И. Глазунова и К° [10] + 234 стр.; 3) т. I, стр. 7—137.

Доб. 2j: (Положения): 1) * Отдельное издание под заглавием «Положения, избранные для защищения на степень магистра химии Д. Менделеевым», СПб., 1856, тип. департамента внешней торговли, 16 стр.; 2) т. I, стр. 313—323.

(Диссертация): 1) * Горный журнал, 1856, № 7, стр. 1—104, № 8—9, стр. 169—388 (из этого журнала извлечены табл. со стр. 289—294, 310—325); 2) отдельное издание под заглавием «Удельные объемы», СПб., 1856, 224 стр.; 3) т. I, стр. 139—311.

Доб. 3 j: 1) Санкт-Петербургские ведомости, 1860, № 238 от 2 ноября, стр. 1270; 2) * отдельный оттиск под заглавием «Химический конгресс в Карлсруэ»,

СПб., 1860, 16 стр.; 3) книга М. Н. Младенцев и В. Е. Тищенко «Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность», т. I, 1938, стр. 250—258; 4) т. XV, стр. 165—174.

Доб. 4j: 1) Французский перевод (переводил Менделеев с помощью Л. Н. Шишкова) под заглавием «Essai d'une théorie sur les limites des combinaisons organiques» был доложен в августе 1861 г. Зининым в СПб. Академии наук, Bulletin, t. IV, 1861, p. 245—250; 2) * перепечатан под тем же заголовком в Mélanges, 1861, t. V, livre 1, p. 37—43; 3) т. VIII, стр. 23—27.

III. ТРУДЫ, НЕ ВКЛЮЧЕННЫЕ В ДАННЫЙ ТОМ

(приводятся в хронологическом порядке)

1. 1856 г. Неопубликованная (2-я) часть магистерской диссертации «Удельные объемы», состоящая из трех разделов: V — «Удельные объемы сходственных соединений»; VI — «Изменения удельных объемов при химических реакциях»; VII — «Выводы». Впервые напечатана в т. XXV (стр. 111—174, 220—228).

Особый интерес для истории приготовления открытия периодического закона представляет раздел V, посвященный сравнительному изучению удельных объемов сходственных соединений, т. е. соединений, образованных элементами, входящими в одну и ту же естественную группу (например, Ag и Cu; Li, Na и K; Mg, Ca, Sr и Ba и т. д.). Именно такого рода исследования служили подготовке создания естественной системы элементов, раскрывая ту «сторону дела», которая касалась «отношения объемов сходственных соединений элементов» (ст. 15, стр. 274).

2. 1856 г. Неопубликованная 3-я часть той же диссертации «О составе кремнеземных соединений». Впервые напечатана в т. XXV (стр. 175—220). Эту часть Менделеев защищал дополнительно (в октябре 1856 г. в качестве диссертации pro venia legendi на звание приват-доцента СПб. университета) под названием «Строение кремнеземистых соединений»

Для истории приготовления периодической системы элементов интерес представляет идея о сходстве соединений Si и C, с одной стороны, Si, Ti и Sn — с другой; отсюда вытекало признание четырехвалентности Si и его атомного веса $Si=28$ (при $C=12$), с включением обоих этих элементов в общую для них естественную группу.

3. 1858 г. Раздел VI диссертации «Удельные объемы» был доложен Фрише 29 января 1858 г. в заседании СПб. Академии наук и напечатан по-немецки (перевод Вирека) под заглавием «Ueber den Zusammenhang einiger physikalischen Eigenschaften der Körper mit ihren chemischen Reaktionen», Bulletin, t. XVII, № 4, 5, 1859, № 388—389, p. 49—67; Mélanges, 1859, t. III, livre, 4, p. 402—428.

Вошло в т. I (стр. 325—347) под заглавием «О связи некоторых физических свойств тел с их химическими реакциями» (в переводе А. И. Горбова).

В «Списке моих сочинений» сказано: «Считаю, что здесь в первый раз выступило мое личное отношение к задачам химии и что формула $p\nu = \text{Const}$ для паров выразила все жераровское в лучшем виде» (Архив, т. I, стр. 46).

4. 1859 г. Статья «Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений», Химический Журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта (издавался при Горном журнале), 1859, т. 3, кн. 2, стр. 81—97; кн. 3, стр. 145—170. Вошла в т. V, стр. 8—32. Была переведена на немецкий язык под заглавием «Ueber die Molecularcohesion einiger organischen Flüssigkeiten», Zeitschrift für Chemie, 1860, Jahrg. III, S. 49—52. Основные идеи статьи были изложены по-французски в статье под заглавием «Sur la cohésion moléculaire», Bulletin de la Société chimique de Paris, 1860.

Статья интересна тем, что в ней, во-первых, осуществлен окончательный переход от системы атомных весов Берцелиуса к системе Жсара ($O = 16$, $H = 1$, $C = 12$); во-вторых, обнаруживается зависимость частичного сцепления M от веса частицы P , значит, от атомных весов элементов, входящих в частицы; в-третьих, изучается последовательное изменение силы сцепления у сходных соединений с увеличением их частичного веса. В «Списке моих сочинений» сказано: «Отправленный за границу в 1859 г., я занимался в своей лаборатории в Гейдельберге почти исключительно капиллярностью, полагая в ней найти ключ к решению многих физико-химических задач. Отчасти разочаровавшись, затем я совершенно бросил этот трудный предмет, в котором, однако, думал самостоятельно, что видно особенно по тому, что нашел для „абсолютной температуры кипения“» (Архив, т. I, стр. 46). Глубокий смысл проведенной работы заключался в том, что Менделеев пытался вывести зависимость свойств вещества от массы, или веса его частиц. Эта идея непосредственно вела к основному положению будущего учения о периодическом законе.

5. 1861—1863 гг. Книга «Органическая химия», 1861, СПб., тип. «Общественная польза»; изд. 2, 1863, СПб., тип. «Общественная польза», V + IV + XXXI + 536 стр. Вошла в т. VIII, стр. 35—602.

Книга представляет тот интерес, что содержит развитие взглядов автора на формы химических соединений; в ней излагается теория пределов органических соединений (в связи с рассмотрением углеводов и металлоорганических соединений). Разбирая случай предельных соединений Zn , Sn , Pb и других металлов, автор намечает охват теорией пределов не только органических, но и неорганических соединений. В книге высказывается чрезвычайно важное положение о зависимости физических свойств вещества (силы сцепления, удельного веса, теплоемкости, коэффициента сжатия, текучести, кристаллической

формы, оптических и других свойств) *от веса частиц и их состава* (см. стр. 71—72, изд. 2).

6. 1865 г. Докторская диссертация «Рассуждение о соединении спирта с водою», СПб., тип. «Общественная польза», 1865, 119 стр. Вошла в т. IV, стр. 1—152.

Здесь выдвигается мысль о существовании определенного соединения спирта с водою. Это явилось подготовкой общей концепции растворов как содержащих в себе молекулярные соединения.

7. 1867/68 гг. Литографированные лекции по общей химии (сохранился один неполный экземпляр без титульного листа). Читались, по-видимому, в СПб. университете в 1867/68 учебном году. Вошли в т. XV (стр. 357—439).

Представляют интерес как непосредственно предшествовавшие работе над «Основами химии». Лекция V содержит список элементов с атомными весами которыми пользовался Менделеев в момент открытия периодического закона.

8. 1868 г. Реферат сообщения об определенности состава предельных насыщенных растворов, ЖРХО, т. I, 1869, вып. 1, стр. 9. Вошел в т. IV, стр. 232.

Представляет интерес как подготовка идеи, что растворы суть скрытые определенные соединения и что кристаллогидраты солей находятся в закономерной зависимости от образующих их элементов (эта идея была развита подробнее зимой 1871 г. в неопубликованной статье «О молекулярных соединениях»).

9. 1869 г. Статья «О законе теплосмкости и о сложности угольной частицы» (из лаборатории С.-Петербургского университета), ЖРХО, т. II, 1870, вып. 2, стр. 28—46. Вошла в т. II, стр. 38—51. Комментарии см. в связи с ее авторефератом (доб. 2i).

10. 1870 г. Неопубликованная статья «О системе элементов» (осень 1870 г.), которая в дальнейшем распалась на две самостоятельные статьи (ст. 5 и 6). Впервые напечатана в Научном архиве, т. I, стр. 132—137.

11. 1870/71 г. Литографированные лекции по общей химии (сохранился один неполный экземпляр без титульного листа). Читались, по-видимому, на Высших женских курсах в СПб. Впервые опубликованы в Научном архиве, т. I, стр. 233—276.

Содержат изложение периодического закона в то время, когда шла разработка естественной системы элементов. Имеются таблицы элементов, их атомных весов и атомных объемов.

12. 1870/71 г. Рукописный рабочий дневник под заглавием «Периодическая законность. Естественная система элементов». Впервые опубликован в Научном архиве, т. I, стр. 607—624.

Содержит много интереснейших мыслей, общетеоретического характера и относящихся прямо к периодической системе элементов.

13. 1871 г. Неопубликованная статья «О некоторых так называемых молекулярных соединениях». Впервые напечатана в Научном архиве, т. I, стр. 653—666.

О ее значении см. ст. 7, стр. 124.

14. 1871 г. Неопубликованная статья «О полимеризации в минеральных веществах». Впервые напечатана в Научном архиве, т. I, стр. 678—691.

О ее значении см. ст. 7, стр. 124.

15. 1872 г. Автореферат сообщения в заседании Физического общества 12 октября 1872 г. о проверке законов Ньютона на близких расстояниях, ЖРХОиФО, т. V, 1873, вып. 1, отд. 1, стр. 15—16. Вошел в т. II, стр. 224—225.

Работа связана с попытками Менделеева путем чисто физических исследований найти объяснение зависимости действия химических сил от массы атомов.

16. 1873 г. «Основы химии», изд. 2, ч. 2, СПб., 1873.

Здесь более стройно и последовательно, чем в изд. 1, изложены материалы, касающиеся периодического закона. Однако особой главы для его изложения еще не выделено.

17. 1873—74 гг. Литографированные лекции: «Растворы». Курс теоретической химии, читанный в 1873/74 г. профессором] Д. Менделеевым. 1875 г. Вошли в т. IV, стр. 225—271.

Содержат дальнейшее развитие идеи, что растворы представляют собою особого рода молекулярные соединения.

18. 1874 г. Заметка о книге Вюрца «Атомическая теория».

В «Списке моих сочинений» сказано: «О книге Вюрца „Théorie atomique“, где говорится о периодической системе» — «Считаю, с своей стороны, что Вюрц много способствовал популяризации моей системы элементов» (Архив, т. I, стр. 55). Заметка не разыскана; она была напечатана, по-видимому, в какой-то газете. В 1882 г. в Киеве вышел русский перевод [со 2-го франц. изд. (1880 г.) книги Вюрца.

19. 1875 г. Реферат сообщения на заседании РХО 6 марта 1875 г. о гидрате $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в связи со статьей Гутри. ЖРХОиФО, т. VII, 1875, вып. 4, часть «химич.», отд. 1, стр. 147—148. Вошел в т. XV, стр. 325—326.

В «Списке моих сочинений» сказано: «Мое представление о этом криогидрате как об определенном соединении, подмеченном мною в 1868 г., многими опровергается, но я держусь и сейчас того мнения, что между физическими и химическими силами связь теснее, чем ее обыкновенно признают» (Архив, т. I, стр. 62).

20. 1876 г. Книга «Материалы для суждения о спиритизме», СПб., тип. «Общественная польза», X+382+9 стр. В извлечениях вошла в т. XXIV, стр. 171—240.

В своих «Двух публичных чтениях о спиритизме», вошедших в названную книгу, Менделеев развивает свои общетеоретические взгляды на познание вещества, созвучные тем, которые содержатся в доб. Н.

21. 1877 г. Книга «Нефтяная промышленность в Северо-Американском Штате Пенсильвания и на Кавказе», СПб., 1877, тип. «Общественная польза». XVI + 304 стр. Вошла в т. X. Одна из глав книги была переведена на французский язык Лермонтовой (редактировал Бюрц) под заглавием «L'origine du pétrole», *La Revue scientifique de la France et de l'étranger*, 2-e série, 1877, № 18, 3 novembre, p. 409—416. Реферат ее содержится в статье Н. Abich «Ueber die Productivität und die geotektonischen Verhältnisse der Kaspischen Naphtaregion», *Jahrbuch der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt*, B. XXIX, 1879, Heft I, S. 165, Wien.

Идея Менделеева о происхождении нефти из неорганических веществ (так называемая «минеральная гипотеза») тесно связана с периодическим законом, в частности, является развитием п. 4 выводов из ст. 2 (стр. 31). На изложение своей гипотезы во французском и австрийском журналах Менделеев ссылался в доб. 2 с. (стр. 400, прим.).

22. 1877 г. «Основы химии», изд. 3, ч. 2, СПб., 1877 г.

Здесь впервые выделена особая глава (гл. XXVII) под заглавием «Сходство элементов и их система. (Изоморфизм. Формы соединений. Периодический закон. Удельный объем)», специально посвященная изложению периодического закона. Ее подзаголовок, поставленный в скобки, как раз и подчеркивает «четыре стороны дела», о которых писал Менделеев (ст. 15, стр. 124). В книге содержится также отклик на открытие Ga.

23. 1881—1882 гг. «Основы химии», изд. 4, ч. 2, СПб., 1882.

Здесь расширена и углублена глава XXVII, посвященная периодическому закону. В книге содержится также отклик на открытие Sc.

24. 1884 г. Некрологическая заметка о Дюма, ЖРФХО, т. XVI, 1884, вып. 5, часть химич., отд. 1, 450—451. Вошла в т. XV, стр. 337—338.

Касается влияния идей Дюма на Менделеева в ходе подготовки открытия периодического закона.

25. 1884 г. Реферат сообщения заметки о растворах на заседании отделения химии РФХО 5 января 1884 г., ЖРФХО, т. XVI, 1884, вып. 1, отд. 1, стр. 93. Вошел в т. IV, стр. 272.

26. 1884 г. Реферат сообщения на заседании отделения химии РФХО 2 февраля 1884 г. об отношении плотности растворов к частичному весу солей, ЖРФХО, т. XVI, 1884, вып. 2, стр. 184—187. Вошел в т. IV, стр. 273—275.

Эта работа является одной из подготовительных работ к большому исследованию свойств водных растворов различных веществ в связи с распределением входящих в растворенные вещества элементов по периодической системе.

27. 1884 г. Реферат сообщения, сделанного там же 3 мая 1884 г., о плотности нормального гидрата серной кислоты, ЖРФХО, т. XVI, 1884, вып. 5, стр. 455—458. Вошел в т. IV, стр. 276—278.

Работа выполнена в том же плане, как и предыдущая.

28. 1884 г. Книга «Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры», СПб., 1884, изд. журн. «Вестник промышленности», тип. А. А. Карцева, 112 стр. Вошла в т. IV, стр. 279—383.

Работа выполнена в том же плане, как и обе предыдущие. Она почти целиком вошла в монографию «Исследование водных растворов по удельному весу» (1887).

29. 1886/87 г. Литографированные «Лекции теоретической химии, читанные на Высших Женских курсах». Вошли в т. XV, стр. 441—585.

В Лекциях содержится изложение общего учения о химических элементах и о их периодическом законе, а также отклик на открытие Ge.

30. 1887 г. Реферат сообщения об определенных соединениях в растворах, сделанного на заседании в РФХО 7 мая 1887 г., ЖРФХО, т. XIX, 1887, вып. 5, стр. 335—336. Вошел в т. IV, стр. 404.

В том же плане, как и другие исследования химизма растворов.

31. 1887 г. Книга «Исследование водных растворов по удельному весу». СПб., 1887, тип. В. Демакова, XXI+620 стр. Извлечения из нее (из предисловия и из гл. I) включены в сб. 1931 г., книга целиком составила т. III, XIX+467 стр.

В этой книге исследование растворимости неорганических соединений в воде и свойств их водных растворов проводится в связи с периодическим законом не только в том смысле, что основания, кислоты и соли изучаются в порядке «мест» в периодической системе входящих в них элементов, но и в смысле попыток обнаружить зависимость растворимости и свойств растворов для сходственных соединений от массы, или веса их частиц.

32. 1889 г. «Основы химии», изд. 5, СПб., 1889.

Это издание коренным образом переработано по сравнению с предыдущим. Весь текст книги разделен на основной (корпус) и дополнительный, отнесенный в примечания (петит). Книга приняла общий вид, отвечающий изд. 8. Глава, посвященная периодическому закону, стала гл. XV. В книге содержится отклик на открытие Ge.

33. 1889 г. «Заметка о диссоциации растворенных веществ», ЖРФХО, т. XXI, 1889, вып. 4, часть химич., отд. 1, стр. 198—202. Вошла в т. IV, стр. 488—491.

Интересна для характеристики отрицательного отношения Менделеева к идее связи химизма с электричеством. В «Списке моих сочинений» сказано: «Это, кажется, единственная статья, в которой я коснулся ионизации при электролитической диссоциации. Ныне Д. П. Коновалов взялся за ту же тему» (Архив, т. I, стр. 78). Как и всегда, химико-электрической концепции Менделеев противопоставлял химико-механическую.

34. 1890 г. «О растворимом серебре Кэри Ли», ЖРФХО, т. XXII, 1890, вып. 2, часть химич., отд. 1, стр. 73—74. Вошло в т. XV (стр. 596—597).

Эта статья связана с доп. 2 f. В «Списке моих сочинений» говорится: «Мне хотелось сказать (того мало, кто видел тогда), что это есть коллоидальное состояние» (Архив, т. I, стр. 90).

35. 1894 г. Выступление на заседании отделения химии РФХО, 3 марта 1894 г. по случаю исполнения четверти века со дня открытия периодического закона, ЖРФХО, т. XXVI, 1894, вып. 2, отд. 1, стр. 59.

36. 1895 г. «Основы химии», изд. 6, СПб., 1895.

Книга содержит отклик на открытие аргона и гелия (см. доб. 2g).

37. 1903 г. «Основы химии», изд. 7, СПб., 1903.

Книга содержит отклик на открытие радиоактивности и радия и на выделение нулевой группы в периодической системе для инертных газов.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЖИЗНИ И НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И О ЕГО РАБОТЕ НАД ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЗАКОНОМ

Великий русский химик Дмитрий Иванович Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в Сибири (г. Тобольске). Его отец был директором Тобольской гимназии. В 1841 г. Менделеев поступил в эту гимназию и окончил ее в 1849 г. В том же году он поступил в Главный педагогический институт (в Петербурге). Менделеев рано осиротел: его отец умер в 1847 г., а мать — в 1850 г.

Научную деятельность Менделеев начал еще на студенческой скамье; в 1854 г. он выполнил две работы по химическому анализу редких минералов и приступил к написанию диссертации об изоморфизме. Впоследствии он развернул широкую и необычайно кипучую деятельность во многих областях научного творчества, а также во многих областях практической жизни, особенно промышленности и сельского хозяйства. Неразрывная связь науки с производством составляет характерную черту всех его трудов, в том числе и трудов по периодическому закону, открытие которого явилось центральным пунктом во всем творчестве ученого.

Работу Менделеева над периодическим законом, т. е. историю открытия и последующей разработки этого закона самим Менделеевым, можно разделить на несколько этапов. Совершенно естественно выделяются четыре таких этапа. В общем они отвечают определенным этапам всей жизни и деятельности Менделеева. В дальнейшем изложении каждый из этих этапов будет характеризоваться со стороны важнейшего события в научной деятельности Менделеева — открытия и разработки им периодического закона.

I. ПРИБЛИЖЕНИЕ К ОТКРЫТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА (1855—1868)

Первый этап охватывает научную деятельность Менделеева с самого ее начала до открытия периодического закона, т. е. с 1855 г. до конца 1868 г., или, точнее сказать, до середины февраля 1869 г.



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

1886 г.

Портрет работы А. И. Менделеевой

Этот этап можно назвать *подготовительным*. В течение этих лет Менделеев с различных сторон приближался к своему основному открытию; он вырабатывал ставшие потом «строительным материалом» для системы элементов отдельные понятия (например, понятие о пределе) и выяснял частные зависимости (например, между удельными объемами и атомными весами, между изоморфизмом и химическим сходством элементов и т. д.).

Вместе с тем это время совпадает и с определенным этапом в общей научной биографии Менделеева. Это были первые годы его научной деятельности с момента окончания Главного педагогического института (середина 1855 г.) до начала заведования кафедрой неорганической химии в Петербургском университете (конец 1867 г.). Это, так сказать, «доуниверситетский» период его жизни и деятельности. «Доуниверситетским» этот период может быть назван потому, что хотя с 1856 г. Менделеев уже работал в Петербургском университете, но работа здесь еще не стала для него основной, а совмещалась с другими видами деятельности. В 1855—1856 гг. он учитель в Симферополе и Одессе, с конца 1856 г. до начала 1859 г. — приват-доцент Петербургского университета, читает лекции по органической химии, живет уроками, пишет обзоры для «Журнала Министерства Народного просвещения». С 1859 до начала 1861 г. он находится в заграничной научной командировке в Гейдельберге и других городах. С начала 1864 г. по конец 1866 г. Менделеев — профессор Технологического института; 18 октября 1867 г. он переходит на кафедру химии Петербургского университета.

С этого момента начинается новый, если можно так выразиться, «университетский» период в жизни и деятельности ученого, продолжавшийся до 1890 г. Отдельные события «доуниверситетского» и первых полутора лет следующего за ним периода таковы*:

1855 г.

Май—июнь — Менделеев блестяще сдал публичный экзамен по химии у проф. Воскресенского и акад. Фрицше и закончил с золотой медалью Главный педагогический институт в Петербурге, где учился вместе с Добролюбовым;

* Хронология отдельных событий здесь и в дальнейшем составлена с учетом автобиографических заметок Менделеева (Архив. т. I, стр. 13—30). Даты указываются по старому стилю.

— М. закончил и представил диссертацию «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (см. доб. 1j).

Август — М. выехал в Симферополь, чтобы занять должность старшего учителя гимназии.

Октябрь—ноябрь — М. переехал из Симферополя в Одессу, где назначен старшим учителем гимназии при Ришельевском лицее.

1856 г.

Февраль — М. составил извлечение из своей диссертации об изоморфизме, назвав его «Изоморфизм и геоморфизм»; извлечение послал в Петербург, но оно осталось неопубликованным;

— М. работал над магистерской диссертацией «Удельные объемы».

Март — Вышла в свет диссертация Менделеева об «Изоморфизме».

Май — М. выдержал испытания на степень магистра химии на собраниях физико-математического факультета Петербургского ун-та.

Сентябрь — Напечатаны «Положения, избранные для защищения на степень магистра химии Д. Менделеевым» (доб. 2j).

Октябрь — М. защитил публично диссертацию «Удельные объемы», написал и представил диссертацию «О строении кремнеземистых соединений», для допущения к чтению лекций, и ч. 2 (оставшаяся не опубликованной) своей магистерской диссертации.

Ноябрь — Совет Петербургского ун-та возбудил ходатайство о переводе Менделеева в этот университет в звании приват-доцента по кафедре химии;

— вышли книги Горного журнала, в которых напечатана ч. 1 диссертации Менделеева «Удельные объемы».

1857 г.

Январь — М. назначен доцентом Петербургского ун-та; он представил в Факультет «Программу на 1857 г. (1 семестр) лекций по химии для студентов III и IV курсов от доцента Д. Менделеева», которая начинается с изложения вопроса «О паях и эквивалентах»; по этой программе М. начал читать курс лекций.

Осень — М. стал преподавать органическую химию в Петербургском ун-те и химию во 2-м кадетском корпусе;

- М. опубликовал сообщение в Журнале министерства народного просвещения о нахождении Раммельсбергом ванадиевой свинцовой руды и о ее изоморфизме с минералами, содержащими As и Р. В том же журнале М. напечатал рецензию на учебник органической химии Штреккера, в которой выдвинул мысль о естественной системе веществ.

1858 г.

- Январь — В Петербургской Академии наук Фрицше сообщил работу Менделеева «О связи некоторых физических свойств тел с их химическими реакциями», излагающую сущность одного из разделов ч. 2 диссертации «Удельные объемы» (напечатана в 1859 г. в Бюллетене Академии).
- Осень — М. продолжал читать лекции в Петербургском ун-те по органической химии (согласно системе Жерара).
- Ноябрь — В Академии наук Фрицше сообщил работу Менделеева «О сернисто-энантоловой кислоте» (напечатана в изд. Академии наук и в «Химическом журнале» за 1859 г.).

1859 г.

- Апрель — М. участвовал в качестве оппонента при присуждении Н. Н. Соколову звания приват-доцента химии;
- выехал за границу в двухгодичную научную командировку;
- организовал в Гейдельберге самостоятельную лабораторию для изучения поверхностных (капиллярных) явлений.

1860 г.

- М. открывает «температуру абсолютного кипения» («критическую температуру»); печатает серию статей в «Химическом журнале» и «Горном журнале», в «Zeitschrift für Chemie» (издававшемся тогда Эрленмейером), в Liebig's Annalen и в Bulletin de la Société chimique de Paris (за 1860 и 1861 гг.). В этих статьях, в частности в статье «Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений», проводится идея зависимости соответствующих физических свойств веществ от массы (веса) их частиц. Во время заграничной командировки Менделеев сблизился с Сеченовым и Бородиным, ознакомился с сочинениями Герцена, участвовал в кружке Пассек.

Август — М. участвует в качестве делегата от России в работах Международного съезда химиков в Карлсруэ; пишет письмо Воскресенскому об этом съезде, которое было опубликовано в Петербургских Ведомостях в ноябре 1860 г. (доб. 3j).

Декабрь — М. пишет из Гейдельберга письмо в Петербург (попечителю учебного округа и в Физико-математический факультет Университета) с изложением программы своих будущих работ над изучением связи между химическими и механическими явлениями.

1861 г.

Февраль — М. вернулся из-за границы в Петербург; приступил к написанию «Органической химии».

Июнь—июль — М. написал статью «Опыт теории пределов органических соединений» (доб. 4j) с связи с работой над «Органической химией». Вышла программа печатного курса Менделеева «Органическая химия».

Август — Н. Н. Зинин сообщил статью Менделеева о теории пределов в Академии наук; статья напечатана в Бюллетенях Академии.

Октябрь — Вышла в свет «Органическая химия» Менделеева, которая была удостоена затем Демидовской премии (1000 рублей).

Декабрь — В связи с закрытием Университета вследствие студенческих волнений Менделеев остался вне штата.

1862 г.

— В Zeitschrift für Chemie напечатана рецензия Ф. Ф. Бейльштейна (редактора журнала) о книге Менделеева «Органическая химия».

Апрель — М. уехал в четырехмесячную командировку за границу; — М. занимался вопросами химической технологии; переводил и писал книги и статьи для изданий энциклопедического характера.

Июнь — М. стал вновь доцентом Петербургского ун-та в связи с открытием последнего.

1863 г.

— М. ездил в Баку для изучения нефтяного дела;

— вышло в свет изд. 2 «Органической химии».

1864 г.

- Январь — М. назначен профессором Петербургского технологического института и штатным доцентом Университета;
— М. задумал писать более самостоятельно технологию: издал вып. 4 «Технической энциклопедии», посвященный стеклянному производству, где изложил статьи о составе кремнеземистых соединений и стекла; позднее вышли вып. 5, написанный Скобlikовым (Кожевенное производство, 1865 г.), вып. 6, написанный Менделеевым (Маслобойное производство, 1867 г.), и вып. 7, составленный Швецовым (Обработка животных продуктов, 1868 г.). Редактором всех этих изданий был Менделеев.
Май — М. ездил на 3½ месяца в заграничную командировку; перевел «Аналитическую химию» Жерара и Шакселя (качественный анализ).

1865 г.

- Январь — Напечатаны положения для защиты Менделеевым докторской диссертации «О соединении спирта с водой».
Февраль — М. успешно защитил докторскую диссертацию; назначен экстраординарным профессором физической химии.
Июнь—июль — М. командирован в Москву на Всеобщую выставку; купил имение Боблово (под Клином) с целью проведения опытов по рациональному ведению сельского хозяйства.
Декабрь — М. назначен профессором технической химии Петербургского ун-та.

1866 г.

- М. перевел «Количественный анализ» Шакселя и Жерара (вып. 1) и написал сам раздел «Плотность паров и газов» (вып. 2).
Декабрь — М. ушел с профессуры в Технологическом институте.

1867 г.

- Январь — М. командирован в Париж на всемирную выставку.
Октябрь — М. перемещен на кафедру химии в Петербургском университете в связи с избранием А. А. Воскресенского (до тех

пор возглавлявшего эту кафедру) ректором; М. начал чтение курса неорганической химии в университете.
Декабрь — М. назначен в Медицинский Совет.

1868 г.

- Вышло литографское издание курса лекций Менделеева по неорганической химии, читанных в Петербургском ун-те. В этих лекциях излагаются мысли, вошедшие затем в «Основы химии»;
 - М. приступил к написанию «Основ химии»;
 - вышло литографское издание курса лекций Менделеева по органической химии, читанных в Технологическом институте. В этих лекциях проводятся идеи теории химического строения А. М. Бутлерова;
 - М. делает представление в Совет Петербургского ун-та о А. М. Бутлере и его трудах по органической химии.
- Лето — Вышел в свет вып. 1 изд. 1 «Основ химии» Менделеева;
- М. принял участие в работе Химической секции I съезда русских естествоиспытателей в Петербурге;
 - М. работал над вып. 2 «Основ химии», составил наброски общего плана всего данного труда; в связи с этим сделал первые попытки расположить все элементы в определенную систему, приняв за основу их группировки атомность (см. доб. 1а).
- Ноябрь — М. участвовал в учредительном собрании Русского Химического общества, устав которого был выработан на квартире Менделеева.
- Декабрь — М. на заседании РХО делает сообщение об определенности состава предельных насыщенных растворов; заканчивает работу над вып. 2 «Основ химии»; выезжает из Петербурга для обследования артельных сыроварен в Тверской и др. губерниях по поручению Вольного экономического общества.

1869 г.

Январь—первая половина февраля — М. приступил к написанию вып. 3 «Основ химии»; переходя от изложения галоидов (последние главы вып. 2) к изложению щелочных и особенно щелочноземельных металлов (первые главы вып. 3) М. вплотную подошел к идее сопоставления указанных трех групп элемен-

тов по величине их атомных весов; составил новый более подробный план ч. 2 (вып. 3 и 4) «Основ химии». Февраль 15 — М. наметил на 17 февраля выезд из Петербурга для завершения работы по обследованию артельных сыроварен в Тверской и др. губерниях.

II. ОТКРЫТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

(1869—1871)

Второй этап охватывает самое открытие периодического закона, т. е. время с 1869 по 1871 г. (точнее сказать, с 17.II 1869 г. по 11.XII 1871 г.). Эти три года Менделеев полностью отдал разработке периодического закона, занимаясь почти исключительно одним этим делом; он развил свое открытие от первого, далеко еще не совершенного его выражения, в каком оно появилось на свет в виде так называемого «Опыта системы элементов» (1869 г.), до его логической завершенности, в какой оно предстало в виде разработанной в деталях системы, названной «Естественной системой элементов» (1870 г.) и немного позднее — «Периодической системы элементов» (1871 г.).

Этот второй этап совпал с первыми годами «университетского» периода в жизни и деятельности Менделеева и, собственно говоря, был прямо обусловлен тем, что в его жизни наступил этот новый период. В самом деле: приняв от Воскресенского кафедру химии и приступив к чтению лекций студентам, Менделеев обнаружил, что не может рекомендовать своим слушателям какого-либо пособия по читаемому курсу. Он тут же (1868 г.) берется написать по своим лекциям новый курс химии — будущие «Основы химии»; в течение 1868 г. и начала 1869 г. он издает первые два выпуска своей новой книги, носящие общий *вводный* характер; затем, переходя в начале 1869 г. к изложению *систематической* части своего курса, он открывает периодический закон, который единственно и мог составить основу для рациональной, т. е. естественной, систематики всего материала об элементах и их группах. Следовательно, история открытия периодического закона, т. е. второй этап в развитии творческой мысли Менделеева в этом направлении, оказывается в прямой и закономерной зависимости от начавшегося нового («университетского») периода в разворачивании всей его научной деятельности.

Сравнительный анализ всех четырех выпусков 1-го издания «Основ химии» позволяет детально проследить, как в первых двух выпусках книги готовилось и зарождалось в течение 1868 г. будущее открытие, как при написании первых глав 3-го выпуска Менделеев вплотную подошел к своему открытию и совершил его в процессе обобщения материала, излагаемого в «Основах химии»; как в дальнейших главах 3-го выпуска и в 4-м выпуске он впервые стал применять только что открытый закон к характеристике отдельных групп химических элементов в их взаимной связи.

Отдельные события первых лет «университетского» периода таковы:

1869 г.

Февраль 17 — *День открытия периодического закона* (1 марта по новому стилю). Утром, собираясь в дорогу, Менделеев получил от Ходисева (секретаря Вольного экономического общества) письмо по поводу обследования сыроварен. На обороте письма М. сделал первые сопоставления различных групп элементов по их атомным весам, после чего составил два неполных варианта будущей периодической системы на отдельном листке бумаги. Затем на полях списка элементов в личном экземпляре вып. 1 «Основ химии» он записал значения атомных весов и составил карточки на все элементы. Располагая эти карточки в различном порядке, он занес все изменения на большой лист бумаги (см. ф. 1). Завершив создание первого варианта периодической системы элементов, он переписал табл. набело под заглавием «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом составе» (см. ст. 1, ф. 2) и отослал ее в типографию.

В связи с открытием периодического закона отъезд на сыроварни был отложен.

Конец февраля — М. работал над статьей «Соотношение свойств с атомным весом элементов» (ст. 2), в которой было изложено сделанное открытие; составил наброски нескольких вариантов таблиц элементов (см. ф. 3, 4 и 5), в одном из которых содержится указание на существование будущих инертных газов (см. ф. 14); правил корректуру отдельного листка с «Опытом системы элементов»; доработал план ч. 2 «Основ химии».

Март 1 — М. разослал многим русским и иностранным химикам отпечатанный листок с «Опытом системы элементов» (ст. 1), законченную статью «Соотношение свойств с атомным весом

- элементов» (ст. 2) передал редактору ЖРХО Н. А. Меншуткину для зачитания на очередном заседании РХО и помещения в ЖРХО;
- М. написал предисловие к части 1 изд. 1 «Основ химии», объединяющей вып. 1 и 2;
 - М. выехал из Петербурга для обследования артельных сыроварен;
- Март 6 — Н. А. Меншуткин сообщил на заседании РХО за отсутствием Менделеева его статью «Соотношение свойств с атомным весом элементов» (см. реферат в доб. 1i); статья была напечатана в вып. 2 и 3 ЖРХО (вышла в свет в мае 1869 г.);
- по возвращении из командировки Менделеев продолжает работать над вып. 3 «Основ химии»;
 - Вышел в свет вып. 2 «Основ химии» Менделеева с приложением «Опыта системы элементов (доб. 1a);
 - в Journal für praktische Chemie напечатан «Опыт системы элементов».
- Апрель — На заседании РХО Ф. Н. Савченков сообщил Менделееву о таблице элементов Одлинга.
- Весна — М. приступил к исследованию зависимости атомных объемов от атомного веса элементов; составил ряд таблиц (см. ф. 6, 7 и 8); пришел к выводу, что атомный вес U должен быть изменен;
- в журнале Zeitschrift für Chemie (Neue Folge) помещен реферат статьи Менделеева «Соотношение свойств с атомным весом элементов», грубо искажающий смысл сделанного открытия.
- Август — На 2 съезде русских естествоиспытателей в Москве Менделеев сделал сообщение «Об атомном весе простых тел». Сообщение было напечатано в начале весны 1870 г. в Трудах съезда (ст. 3).
- Октябрь — На заседании РХО Менделеев сделал сообщение «О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности». В Berichte помещены корреспонденции Рихтера об этом сообщении. Сообщение было напечатано в ЖРХО в начале 1870 г. (ст. 4);
- М. приступил в лаборатории Петербургского университета к экспериментальному определению теплосмкости урана с целью установления его правильного атомного веса.
- Ноябрь — на заседании РХО Менделеев сделал сообщение «О законе теплосмкости и о сложности угольной частицы» (см. доб. 2i). В 1870 г. в Zeitschrift für Chemie напечатан автореферат этой работы. Сообщение напечатано в ЖРХО в феврале 1870 г.

Декабрь — на заседании РХО Менделеев сделал дополнительное к предыдущему сообщению о зависимости процесса нагревания твердых тел «от веса и расстояния частиц».

1870 г.

— В статье в Poggendorf's Annalen Менделеев указал на необходимость сильного охлаждения для сжижения газов.

Март — Вышел вып. 3 «Основ химии» Менделеева, в котором U рассматривается вместе с семейством Fe, а для La предлагается изменение атомного веса.

— на заседании РХО Менделеев сделал сообщение об аммиачно-металлических соединениях (см. доб. 2i). В Berichte помещена корреспонденция об этом сообщении. Менделеев возбудил ходатайство об отпуске платиновых остатков для продолжения начатых исследований;

— составил план вып. 4 «Основ химии», поставив Th в группу IV.

Лето—начало осени — М. изменил атомный вес In, Ce, U, Th и Y, отведя им новые места в периодической системе (см. ф. 9 и 10); начал вырабатывать короткую таблицу элементов (см. ф. 11); приступил к экспериментальному определению теплостойкости In и Ce при помощи калориметра собственной конструкции, подтвердив на опыте правильность произведенного изменения атомного веса In и Ce; приступил к написанию сводной статьи «К системе элементов», которую затем разделил на две отдельные статьи: «О месте церия в системе элементов» (ст. 5) и «Естественная система элементов» (ст. 6).

Октябрь — М. вместе с Зининым и Бутлеровым выступил в St. Peterburger Zeitung в защиту Лавуазье против шовиниста Кольбе;

— в лекциях по химии, читавшихся на Высших женских курсах в Петербурге, Менделеев впервые демонстрировал таблицу элементов с измененными атомными весами.

Ноябрь 17 — М. закончил статью «О месте церия в системе элементов», в которой впервые обосновал необходимость изменить атомный вес In, U, Ce и др. металлов в соответствии с их местом в периодической системе. К статье была приложена таблица элементов, черновик которой отразил разработку «диагонального» направления в таблице и размещение металлоорганических соединений в соответствии с периодической системой (см. ф. 12).

- Ноябрь 24 — Статья Менделеева «О месте церия в системе элементов» сообщена в Академии наук. Она была напечатана по-немецки в Бюллетенях Академии в марте 1871 г. (ст. 5).
- Ноябрь 27 — М. начал вести научный дневник, посвященный «Естественной системе элементов».
- Ноябрь 29 — М. закончил статью «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов». В ней впервые подробно изложены предвидения, составившие научный подвиг Менделеева. Свойства элементов и их соединений, в частности атомные объемы, показаны как функция атомного веса. Статья была опубликована в ЖРХО в феврале 1871 г. (ст. 6).
- Декабрь 3 — На заседании РХО Менделеев сделал сообщение о естественной системе элементов (см. реферат в доб. 1i). В *Berichte* помещена подробная корреспонденция Рихтера об этом сообщении;
- М. возбудил ходатайство об отпуске его лаборатории редких минералов для поисков предсказанного им экасилиция. Минералы были вскоре получены. Их анализ производился в течение 1871 г.

1871 г.

- Начало года — Заканчивая «Основы химии» (вып. 4), Менделеев пишет об «ультиматах» (доб. 2b), одновременно делая записи в своем дневнике; предсказывает изменчивость веса при превращении элементов;
- М. читает публичную лекцию о распределении элементов в природе;
- М. в лекциях на Высших женских курсах демонстрирует свою новую (короткую) таблицу элементов.
- Февраль — Напечатана отдельным оттиском «Естественная система элементов Д. Менделеева», которая приложена к ч. 2 «Основ химии» (доб. 1a);
- вышел в свет вып. 4 «Основ химии», завершающий все 1-е издание главного произведения Менделеева.
- Март — М. приступил к подготовке для немецкого журнала новой статьи, обобщающей его работу над периодическим законом; вскоре эту статью он разделил на две статьи: «К вопросу о системе элементов» (доб. 1c) и «Периодическая законность химических элементов» (ст. 7);

- М. закончил и отослал в *Berichte* статью «К вопросу о системе элементов», в которой отвергает посягания Л. Мейера, Герстля и других химиков на сделанное им открытие. Статья напечатана в *Berichte* в апреле 1871 г. (доб. 1с);
- в отдельных записях и набросках Менделеев разрабатывает спиральную форму периодической системы, составляет планы сравнительного изучения Cr, Mo, W и U, а также Ce, La и Th, причем выделяет центральную часть больших периодов. Все эти записи связаны с его итоговой статьей «Периодическая законность химических элементов» (ст. 7).
- Май — М. командирован за границу.
- Июль — М. закончил сводную статью «Периодическая законность химических элементов». Ф. Вреден перевел ее на немецкий язык. В августе она была отослана в *Liebig's Annalen*, где и была напечатана в ноябре 1871 г. (ст. 7).
- Август — На 3 съезде русских естествоиспытателей в Киеве Менделеев сделал сообщения (см. доб. 2i): 1) об удельном объеме хлористых соединений, доказывая отсутствие его аддитивности (см. ф. 15), и 2) о кристаллизационной воде.
- Сентябрь — На заседании РХО Менделеев предложил на основании периодического закона считать перекисями окислы, дающие H_2O_2 ;
- в письме к А. Ю. Давыдову Менделеев отказался от предложения занять кафедру химии в Московском университете, не желая прерывать начатых работ над редкими металлами; со своей стороны он рекомендовал другие кандидатуры, в том числе В. В. Марковникова;
- М. записал в своем дневнике четыре программы публичных лекций, в которых излагаются философские вопросы естествознания; позднее в «Основах химии», в «Двух лондонских чтениях» и др. работах эти вопросы нашли свое отражение.
- Октябрь — М. написал «Заметку о перекисях» (ст. 8); (см. ф. 13).
- Октябрь—ноябрь — в письме к Эрленмейеру изложил свой взгляд на химическую связь и химическое строение, разъясняя идеи, содержащиеся в статье, посланной в *Liebig's Annalen* (ст. 7); написал две статьи: «О некоторых так называемых молекулярных соединениях» и «Полимеризация в минеральных веществах», о которых упоминается в итоговой работе (ст. 7); обе статьи остались неопубликованными.
- Декабрь — На заседании РХО Менделеев сообщил о подтверждении исправленного значения атомного веса Y (ст. 9);

— М. сделал последнюю запись в дневнике, касающуюся химических исследований, связанных с периодическим законом, и приступил к изучению упругости газов, что также находилось в связи с этим законом, к обоснованию которого М. решил подойти уже не с химической, а с физической стороны.

III. ПРОВЕРКА И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА (1872—1894 гг.)

Третий этап охватывает дальнейшую разработку Менделеевым периодического закона, проведенную в условиях, когда главное свое внимание Менделеев переключил уже на другие вопросы (на газы, растворы, вопросы технико-экономического и мировоззренческого характера и другие). Третий этап составляет время с начала 1872 г. (точнее с 14 декабря 1871 г.) по конец 1894 г. В центре внимания Менделеева, поскольку он продолжал наряду с прочими вопросами спорадически заниматься и периодическим законом, стоит опытная проверка и опытное подтверждение закона и выведенных из него (в 1869—1871 гг.) логических следствий в виде точно сформулированных предсказаний.

Первый этап можно было бы охарактеризовать как переход от частных разрозненных исследований к открытию общего закона, второй этап можно было бы назвать переходом от первоначальной, еще не вполне совершенной формы открытия («Опыта системы») к логически завершенной его форме («Естественной системы»). Третий этап с этой же точки зрения можно было бы представить, как переход от периодического закона, остававшегося еще гипотезой, к общепринятой, проверенной на практике истине. За эти годы десятки ученых во всех странах мира (Англии, Франции, Германии, России, Швеции, Чехии, Италии и других стран) своими работами с разных сторон «укрепляли» и «утверждали» в науке периодический закон, причем за это время не было сделано ни одного такого открытия, которое как-либо (даже только по видимости) подрывало этот закон, приходило с ним в противоречие или обнаруживало хотя бы незначительное несогласие с ним. Свойства вновь открываемых элементов (1875—1886 гг.) оказывались почти в точности совпадающими с теми, которые были предсказаны Менделеевым для неизвестных еще элементов; атомные веса ранее известных элементов при своем уточнении неизменно совпадали с тем, что требовалось согласно

периодическому закону и что было предложено Менделеевым на основании этого закона; вновь открываемые зависимости в свойствах элементов и их соединений оказывались частными проявлениями одной и той же установленной Менделеевым общей периодической закономерности. Словом, то были годы сплошного и все нарастающего триумфа периодического закона.

Вместе с тем этот этап в основном совпадает с продолжавшимся «университетским» периодом в жизни и деятельности Менделеева, который внезапно оборвался в 1890 г. в связи с уходом Менделеева из Петербургского университета в результате произвола царского правительства.

1893 г. Менделеев назначается управляющим Палаты мер и весов и с этого момента начинается последний (так сказать «палатский») период в его жизни и деятельности.

Отдельные события «университетского» периода и первых лет «палатского» периода таковы:

1872 г.

— М. развернул работы над упругостью газов; в ЖРХО и Артиллерийском журнале он опубликовал статьи «О сжимаемости газов», содержащие программу исследований в этой области. Работы были предприняты в целях поисков мирового эфира, считаемого газом, более легким, чем Н. В качестве побочной была выполнена вместе с Кирпичевым и Шмидтом работа «Пульсирующий насос».

Июнь — М. командирован за границу.

Август — М. закончил подготовку изд. 2 (ч. 1) «Основ химии».

Октябрь — М. сделал сообщение в РФО о проверке законов Ньютона на малых расстояниях.

1873 г.

— М. продолжал работы над упругостью газов; напечатал предварительную заметку об определении высот дифференциальным барометром;

— вышла ч. 2 «Основ химии» изд. 2, в котором отражены изменения, произведенные в системе элементов в связи с изменением места в ней In, Ce, U и других элементов (см. доб. 2а).

Февраль—март — М. написал и сообщил на заседании РХО ответ на статью Раммельсберга, направленную против периодического

закона. Ответ озаглавлен «О применимости периодического закона к церитовым металлам». Он был напечатан в ЖРХОиФО и в Liebig's Annalen за 1873 г. (ст. 10).

Апрель — М. командирован за границу на 4 месяца, в частности, в Стокгольм и Лейден на университетские юбилеи, где встречался с Бюрцем.

— В 1873—1874 гг. в Петербургском ун-те Менделеев читал лекции по растворам (из курса теоретической химии). В 1875 г. вышло их литографированное издание.

1874 г.

— Продолжая работы над упругостью газов, Менделеев обнаружил неожиданные отклонения разреженных газов от закона Бойля—Мариотта; сообщение об этом было сделано в Академии наук и опубликовано в ее Бюллетенях и в *Berichte*.

Март — М. находился в четырехмесячной командировке.

Сентябрь — На заседании РХО Менделеев сделал сообщение об общей формуле газов; оно было опубликовано в ЖРХОиФО; — предложен «Ртутный насос Д. Менделеева»; о нем, о водородном и нефтяном метрических термометрах и о разрыве стеклянных трубок от давления было напечатано в ЖРХОиФО.

Ноябрь — М. сделал сообщение на заседании РХО об анциферовской железной руде (ездил ее изучать вместе с Иностранцевым). Еще раз об этом же было сообщено в январе 1875 г.

1875 г.

Февраль — М. будучи в Лейдене, отказался от приглашения епископа Рауленгофа жить у него.

Март — М. сделал на заседании РХО сообщение о кончине своего сотрудника по работам над упругостью газов М. П. Кирпичева;

— М. выпустил ч. I своей монографии «Об упругости газов» (отчет о проделанной работе);

— М., продолжая работу 1868 г., сделал сообщение на заседании РХО о криогидрате $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ как определенном соединении. Хотя наличие такого соединения многими отвергалось, Менделеев держался мнения, что между физическими и химическими силами связь теснее, чем ее обыкновенно признавали.

Сентябрь — М. участвовал в собраниях членов РФО для изучения спиритизма (собрания чаще всего происходили у него на квартире); прочитал первую публичную лекцию по этому поводу.

Октябрь — На заседании РФО Менделеев сделал сообщение «О температуре верхних слоев атмосферы», связанное с работами над разреженными газами, которые в свою очередь имели отношение к вопросу о природе светового эфира, поставленному в ходе разработки периодического закона; тогда же стал заниматься воздухоплаванием.

Ноябрь — На заседании РФО Менделеев сделал сообщение о расширении воздуха при обыкновенном давлении; на заседаниях РФО и РХО (см. доб. 1i) Менделеев сделал сообщение об открытии галлия, считая его тождественным с предсказанным им экаалюминием; в Доклады Парижской Академии наук М. направил «Заметку по поводу открытия галлия» (ст. 11), указывая в ней, между прочим, что плотность металла должна быть 5,9, что и подтвердил впоследствии Лекок де-Буабодран, который первоначально нашел меньшее значение (около 4). Это было первое решительное и неоспоримое подтверждение на практике периодического закона.

1876 г.

— По вопросу о температурах атмосферных слоев у Менделеева состоялась полемика с Рыкачевым.

— М. продолжал работы над упругостью газов (главным образом при малых давлениях) совместно с Гемилианом.

Апрель — М. прочел два публичных чтения о спиритизме, опубликованные в 1876 г. в книге «Материалы к суждению о спиритизме».

Май — М. с Гемилианом посетил Филадельфийскую выставку (США).

Сентябрь — М. на Варшавском съезде естествоиспытателей сделал сообщение о своих работах, проведенных совместно с Богусским, над сжимаемостью воздуха при давлениях, близких к атмосферному.

1877 г.

Март—апрель — М. опубликовал в Nature свод своих работ о газах под заглавием «Researches on Mariotte's Law».

Июнь — М. закончил изд. 3 «Основ химии» (см. доб. 3a), которое было значительно переработано по сравнению с предыдущим.

В нем была выделена особая глава о периодическом законе и принцип периодичности был проведен значительно более строго.
Ноябрь — В статье «О происхождении нефти» Менделеев развил идею, высказанную в марте 1869 г. о распространении легких элементов в природе.

1878 г.

— М. напечатал отклик на книгу Вюрца «La theorie atomique», в которой популяризовалась периодическая система элементов.

1879 г.

Март — В связи с помещением в Moniteur scientifique французского перевода статьи «Периодическая законность химических элементов» (ст. 7), Менделеев, находясь во Франции, написал письмо редактору журнала — Кеневиллю (доб. 2с), в котором изложил историю вопроса.

Апрель — М. ездил на конгресс метеорологов.

1880 г.

Апрель — В связи с новыми претензиями Л. Мейера на авторство в открытии периодического закона Менделеев выступил в *Berichte* со статьей полемического характера «К истории периодического закона» (доб. 3с);

Май—июнь — М. ездил в Баку.

Сентябрь—октябрь — М. участвовал в полемике с Нобелем и Лисенко по вопросу о бакинской нефти.

— М. в 1880—1881 гг. читал лекции по земледельческой химии на Высших женских курсах (были напечатаны литографским способом).

1881 г.

— М. выпустил брошюру «Где строить нефтяные заводы?».

Сентябрь — М. закончил издание 4 (ч. 1) «Основ химии» (см. доб. 4а), где внесены большие добавления о редкоземельных элементах.

Октябрь — На заседании отд. химии РФХО Менделеев сделал сообщение «О редких металлах и периодическом законе» (ст. 12), в котором откликнулся на открытие скандия Нильсоном, пока-

зав, что он тождественен с предсказанным экабором и что тем самым периодический закон получил новое подтверждение на практике.

Ноябрь — М. сделал сообщение на заседании отд. химии РФХО о «Надсерной кислоте Бертло» (см. доб. 2i), показав, что она обладает характером перекиси, а потому не находится в противоречии с периодическим законом.

1882 г.

— Вышла ч. 2 изд. 4 «Основ химии» (см. доб. 4a).

Декабрь — М. сделал сообщение на заседании отд. химии РФХО «О законе замещений», в котором доказывал приложимость третьего закона Ньютона к механическому объяснению химических замещений (см. реферат в доб. 2i).

1884 г.

— М. усиленно работал над растворами; в приложениях к «Вестнику промышленности» за 1884 г. он опубликовал большое исследование «Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры».

Апрель — М. ездил в Эддинбург на юбилей университета.

Май — М. в некрологической заметке о Дюма отметил роль Дюма в подготовке открытия периодического закона.

1886 г.

Январь — На заседании отд. химии РФХО Менделеев сделал сообщение «О единстве вещества в связи с периодическим законом» (доб. 1f), в котором высказался против идеи первоматерии.

Май — М. ездил в Баку.

— М., откликаясь на открытие Ge, составил лист с фотокарточками «укрепителей периодического закона».

Август — М. снова ездил в Баку.

1887 г.

Март — М. заканчивал книгу «Исследование водных растворов по удельному весу».

Август 7 — М. поднялся в Клину один на воздушном шаре для наблюдения полного солнечного затмения. За этот исключительно

смелый полет французская метеорологическая Академия преподнесла Менделееву особый диплом и медаль.

Сентябрь — М. ездил вместе с Н. А. Меншуткиным в Манчестер, встречался с Роско, Спрингом и др.

Октябрь — М. кончил книгу «Исследование водных растворов по удельному весу», посвятив ее матери. В этой работе перекинут мост от изучения растворов (их свойств и состава) к периодическому закону.

1888 г.

— М. ездил на Донецкие копи.

— М. получил приглашение на Фарадеевское чтение в Британском химическом обществе и на чтение в Лондонском Королевском Институте.

1889 г.

Май — М. закончил подготовку изд. 5 «Основ химии» (см. доб. 5а), подвергнув свою книгу коренной переделке как по форме (стилю и структуре), так и по содержанию.

Май—июнь — Состоялось чтение Менделеева в Лондонском Королевском Институте «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона» (доб. 1h) и его Фарадеевское чтение в Британском Химическом обществе: «Периодическая законность химических элементов» (ст. 13).

Июль — М. подготовил издание своих «Двух Лондонских чтений» и написал к ним предисловие.

1890 г.

— М. ушел из Петербургского ун-та в связи с грубым произволом царских властей; стал заниматься тарифными делами и бездымным порохом;

— по делам бездымного пороха Менделеев ездил с Чельцовым и Федотовым в Англию (к Абелю и Дьюару) и во Францию (к Бертело и др. химикам).

1891 г.

— М. назначен консультантом при Морском министерстве по делам Научной технической лаборатории.

1892 г.

— М. стал принимать активное участие в издании Энциклопедического словаря Брокгауза и Ефрона; написал для него статьи «Вещество» (доб. 2h) и «Вес атомов» (доб. 1d), послужившие вступлением в серию статей, группирующихся вокруг периодического закона.

Ноябрь — М. назначен ученым хранителем мер и весов.

1893 г.

— М. назначен управляющим Главной палатой мер и весов.

1894 г.

Март — М. выступил на заседании отд. химии РФХО по сообщению Н. А. Меншуткина «Четверть века периодического закона». Конец года — М. получил отпуск на 1 месяц за границу.

IV. НОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

(1895—1906 гг.)

Четвертый, последний этап относится к тем годам, когда в физике началась новейшая революция и одновременно с нею возник кризис; это были годы с конца 1894-го (когда был открыт аргон) до смерти Менделеева (20 января 1907 г.), точнее сказать, до середины 1906 г., когда вышло в свет 8-е издание «Основ химии». Этот этап отличается от предыдущего тем, что новые физико-химические открытия, которыми он начался, не служили явными подтверждениями периодического закона и далеко не так легко и просто приходили с ним в согласие, как это было в течение предыдущих 20 с лишним лет (на третьем этапе); более того, новые открытия (аргон, радиоактивность, электрон) прямо противоречили ранее установленным взглядам на атомы и химические элементы, и по первоначальному, казалось бы, не согласовывались с периодическим законом, не укладывались в периодическую систему элементов; тем самым, казалось бы, они подрывали уже твердо сложившуюся уверенность в общности периодического закона, в твердости и незыблемости его устоев, в практической его доказанности как объективного закона природы. Разумеется, такое первое впечатление было глубоко неправильным, ошибочным,

тем не менее оно неоднократно возникало. Открытия в физике этого периода (с 1895 г.) знаменовали собою «новейшую революцию в естествознании» (по определению В. И. Ленина). Революция в физике принесла с собою новые испытания и для периодического закона; новые испытания существенно отличались от тех, которые с таким триумфом выдержал периодический закон на практике в течение предыдущих лет (1872—1894 гг.). Тогда речь шла о практической проверке ряда следствий, заранее выведенных Менделеевым из периодического закона; все эти следствия (за малым исключением) полностью оправдывались на опыте, *утверждая* тем самым исходные представления об атомах и элементах, на которые, по мнению Менделеева, опирался открытый им закон. Теперь же речь шла о том, что совершенно новые никак не предвиденные и ничем не предугаданные открытия приходили сразу же в резкое противоречие с периодическим законом, точнее сказать, с его ранее принятой и, казалось бы, уже твердо установленной формой; при этом они не только *не утверждали*, а, напротив, круто и резко *ломали* старые представления об атомах и элементах. Это был совершенно особый, новый период в развитии всего естествознания, что и обусловило возникновение соответствующего ему нового (последнего) этапа в работе Менделеева над периодическим законом. Главное внимание Менделеев сосредоточил в последние годы своей жизни (1895—1906 гг.) на том, чтобы согласовать новые физические и химические открытия с периодическим законом (в его прежнем понимании, лучше сказать, в его прежней формулировке), так, чтобы вместе с тем спасти прежние представления об атомах и элементах от той крутой ломки, которую вызвала начавшаяся революция в физике.

Этому (четвертому) этапу отвечает упомянутый уже выше последний («палатский») период жизни и деятельности Менделеева. Занимаясь широкими научными проблемами, связанными с задачами метрологии, Менделеев обращается к выяснению вопроса о сущности веса и тяготения, к вопросу о «мировом эфире» и другим аналогичным вопросам.

Отдельные события «палатского» периода таковы:

1895 г.

Февраль — М. закончил подготовку изд. 6 «Основ химии» (см. доб. 6а), в котором откликнулся на открытие аргона (доб. 2g).

Март — На заседании отд. химии РФХО Менделеев сделал первое сообщение об аргоне, открытом Рамзаем и Рэлеем (доб. 1g).

Тогда казалось, что аргон не находит места в периодической системе ни по своему атомному весу, ни по свойствам. То же и в отношении гелия.

Апрель — М. подготовил изд. 2 «Двух Лондонских чтений» и написал к нему предисловие.

— М. ездил в Лондон, где вместе с Ченеем и Блюмбахом определял длину аршина для Палаты мер и весов.

Ноябрь — На заседании отд. химии РФХО Менделеев сделал второе сообщение об аргоне (см. доб. 1g).

1896 г.

Лето — М. был занят на Нижегородской выставке.

1897 г.

— М. начал участвовать в работах комиссии по устройству ледокола «Ермак».

1898 г.

— М. написал для Энциклопедического словаря статью «Периодическая законность химических элементов» (ст. 14), в которой пытался выяснить вопрос об аргоне и об «аномальном» соотношении атомных весов Те и Ј.

— В «Журнале Журналов и Энциклопедическом обозрении» напечатал статью «Золото из серебра» (доб. 2f), направленную против проделок америкапского коммерсанта от науки Эмменса. В этой статье высказал свой взгляд на идею превращаемости элементов в ее связи с периодическим законом.

1899 г.

— В La Revue Générale de Chemie pure et appliquée помещена статья Менделеева «Периодическая законность химических элементов» под заглавием Comment j'ai trouvé le système périodique des éléments. Статья приурочена к моменту избрания Менделеева иностранным членом-корреспондентом Парижской Академии наук.

Февраль — М. начал составлять «Список моих сочинений», в котором, в частности, сделал запись по поводу создания «Основ химии».

Март — М. ездил за границу по делам Палаты мер и весов.
— М. ездил на Урал.

1900 г.

— М. ездил на Всемирную выставку в Париж.

— М. начал писать «Заветные мысли» и продолжал «Учение о промышленности».

Ноябрь — Во время заграничной командировки Менделеев заезжал к К. Винклеру и к Б. Ф. Браунеру.

1901 г.

Август — М. ездил в Москву для установки прототипов мер и весов.

Декабрь — М. выступил за заседании секции химии XI съезда Русских Естествоиспытателей и врачей в Петербурге по докладу Б. Ф. Браунера «О положении редкоземельных элементов в периодической системе Менделеева» (доб. 3f).

1902 г.

Февраль — М. ездил в Москву на Съезд виноделов.

Апрель — М. ездил в Париж для личного ознакомления в лабораториях Беккереля и супругов Кюри с радиоактивными явлениями.

Октябрь — М. написал для «Вестника и Библиотеки самообразования» статью «Попытка химического понимания мирового эфира» (доб. 3g) с целью спасти от крушения прежнюю химико-механическую картину мира.

Ноябрь — М. закончил изд. 7 «Основ химии» (см. доб. 7a), в котором осветил вопрос о помещении аргона и его аналогов в периодической системе элементов в виде группы 0 и откликнулся на работы над радиоактивными элементами.

Декабрь — М. ездил в Дерпт на юбилей Университета.

1903 г.

- Февраль—март — М. командирован за границу.
Апрель — М. составил поздравление по случаю 100-летия открытия Дальтоном закона кратных отношений — фундамента химической атомистики.
Ноябрь — Костенич сделал Менделееву предварительную операцию левого глаза, а в январе 1904 г. — окончательную операцию, вернув ему зрение.
— М. работал над «Заветными мыслями».

1904 г.

- Январь — Научная общественность России и всего мира широко отметила 70-лстний юбилей Менделеева; было прислано много поздравлений.
— Для Энциклопедического Словаря Менделеев написал статью «Элементы» (доб. 2d), подводящую итог серии статей в этом словаре, посвященных вопросам, связанным с периодическим законом.

1905 г.

- Июль — М. подготовил отдельное издание работы «Попытка химического понимания мирового эфира» и написал к ней предисловие.
— М. закончил подготовку изд. 8 «Основ химии»; сделал дневниковую запись, дающую общую характеристику своей научной деятельности.
Осень — М. кончил последний выпуск «Заветных мыслей».

1906 г.

- Вышло в свет изд. 8 «Основ химии» Менделеева (см. ст. 15; доб. 8a; 1e—5e; 4f; 4g, 5g; 3h—5h).
— М. работал над книгой «К познанию России» (в течение года вышло три ее издания).
Сентябрь — М. начал писать «Биографические заметки о Д. И. Менделееве».

1907 г.

- Январь 20 — Дмитрий Иванович Менделеев скончался от воспаления легких. Похоронен в Петербурге на Волковом кладбище.



Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ
Портрет работы И. Н. Крамского

Б. М. КЕДРОВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И МИРОВАЯ НАУКА

Открытие периодического закона химических элементов (1869 г.) и выведение из него глубочайших теоретических следствий составило главное достижение научной деятельности Дмитрия Ивановича Менделеева. Этим великим научным подвигом было положено начало новому периоду в развитии учения о веществе и тем самым заложены основы современной физики и химии. Формулировка периодического закона, данная самим Д. И. Менделеевым в «Основах химии», гласила: *«Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов, находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов»*. Анализируя значение периодического закона Менделеева в историческом разрезе и в свете современной науки, необходимо выяснить следующие вопросы: 1) какими принципами руководствовался Менделеев при построении периодической системы элементов; 2) в чем состояло познавательное значение этих принципов и насколько успешно они выдержали испытания; 3) как связано открытие Менделеева с предшествующим развитием учения о веществе и его строении; 4) как оно связано с деятельностью его современников; 5) что осталось нерешенным самим Менделеевым в периодической системе элементов и каковы были в этой области его заветы будущим поколениям ученых; 6) каковы были первые после смерти Менделеева триумфы периодического закона и как, в связи с этим, решались задачи и выполнялись заветы, которые оставил Менделеев; 7) как шло развитие физики атомной оболочки (1914—1931 гг.) и 8) физики атомного ядра (начиная с 1932 г.) в связи с периодическим законом; и, наконец, 9) в чем состояло дальнейшее развитие самой периодической системы элементов и каково современное состояние проблемы. Краткие ответы на эти вопросы даны в настоящей статье.

1. Принципы построения Д. И. Менделеевым периодической системы элементов

Как известно, созданная Менделеевым периодическая система элементов представляет собой воплощение и конкретное выражение открытого им периодического закона. Таким образом, открытие закона и построение системы — это две стороны одного и того же единого познавательного процесса; то и другое протекало у Менделеева одновременно, в прямой зависимости одно от другого: чем совершеннее становилась вырабатываемая система элементов, тем яснее выявлялся лежащий в ее основе закон, а чем глубже и четче Менделеев раскрывал этот закон, тем последовательнее проводил он его в своей системе и тем более законченной и совершенной становилась сама периодическая система элементов. Поэтому одинаково неверно было бы утверждать, что Менделеев сначала открыл закон, а потом на его основе построил систему элементов, или что он сначала создал систему элементов, а потом вывел из нее лежавший уже фактически в ее основе закон.

Общей исходной идеей построения периодической системы элементов служило у Менделеева стремление дать наиболее полное, всестороннее и глубокое выражение открытого им закона. Такая именно идея красной нитью проходит через всю долголетнюю работу Менделеева над периодической системой. Эта общая исходная идея нашла конкретное выражение в ряде принципов, которыми ученый руководился при построении и последующем усовершенствовании своей системы элементов.

а) *«М е с т о»* э л е м е н т а в с и с т е м е. Одним из наиболее важных положений (или принципов), на которые опирается у Менделеева периодическая система элементов, служит представление о *«месте»* отдельного элемента в этой системе. *«Место»* элемента в системе выражает совокупность всех коренных свойств данного элемента, взятого не как нечто отдельное, обособленное, а в его закономерной связи со всеми остальными элементами; поэтому *«место»* элемента выражает совокупность коренных свойств или, что то же самое, совокупностей связей и отношений данного элемента со всеми остальными, расположенными согласно периодическому закону. Таким образом, *«место»* элемента в системе отнюдь не носит характера геометрического или графического признака. Это понятие у Менделеева непосредственно связано с самой системой элементов. Система элементов может иметь самые различные геометрические, графические выражения (табличное — клеточное или не клеточное;

диаграммное; в виде различных кривых и ломаных линий; радиальное; объемно-пространственное и т. д.); в таком случае «место» элемента в системе выражается соответственно как клетка (или ее часть) как определенный участок (место) в столбце или строчке, как точка на линии и т. д. Но система элементов в принципе может быть выражена также и аналитически, алгебраически, в виде определенного математического уравнения; в таком случае «место» элемента в системе будет изображаться уже не в виде определенного геометрического образа, а математически — как совокупность дискретных значений определенных переменных, однозначно определяющих реальное «место» данного элемента в периодической системе. Распространенная ошибка в понимании взглядов Менделеева на периодическую систему элементов и их значения для современности состоит в отождествлении общего понятия «место» элемента в системе с частным его выражением в виде клетки таблицы элементов, т. е. с одним из возможных пространственных его образов.

Менделеев исходил из *однозначной* связи между данным элементом и соответствующим ему «местом» в системе: каждому элементу отвечает одно и только одно строго определенное «место» в системе и на каждое «место» в системе приходится один и только один строго определенный элемент. Тем самым у Менделеева «место» в системе становилось определяющим признаком данного элемента.

б) *В с е о б щ н о с т ь п е р и о д и ч е с к о й с и с т е м ы.* Другим существенным принципом построения периодической системы было у Менделеева признание ее *всеобщности*, ее всеобъемлющего характера, т. е. охвата ею всех без исключения химических элементов. Все элементы входят в периодическую систему, занимая в ней определенные места; нет и не может существовать химических элементов, которые не охватывались бы периодической системой и которые, следовательно, не подчинялись бы периодическому закону. Этот вывод прямо вытекал из признания, что периодический закон есть истинный (т. е. объективный) закон природы, а потому, подобно всем законам природы, он является всеобщим.

Отсюда вытекали две основные задачи: во-первых, определить «место» в периодической системе для *каждого уже известного* элемента, исходя из совокупности его свойств, и, во-вторых, выяснить наличие свободных «мест» в системе и на их основании определить предположительно совокупность свойств, по возможности, для *всех еще неоткрытых* элементов. Первую задачу Менделеев решал глав-

ным образом с февраля 1869 г. до ноября 1870 и позднее — в связи с размещением редкоземельных элементов, а также аргона и его аналогов. Вторую задачу Менделеев решал главным образом с ноября 1870 г. до августа 1871 г.; он вернулся к ней и позднее — в связи с определением свойств предполагавшихся элементов x и y , которые должны были, по его мысли, занять в системе два места перед водородом. Признание всеобщности периодического закона и основанной на нем системы явилось непосредственно исходным пунктом научного подвига, который совершил Менделеев, предсказывая свойства еще неоткрытых элементов.

в) «Короткая» таблица элементов как наиболее совершенная форма периодической системы. Следующим принципом построения системы элементов была выработка наиболее совершенной формы ее графического выражения, адекватной содержанию самой системы. Речь шла о наиболее точном способе изображения «места» каждого элемента в системе. Менделеев с самого начала принял для изображения периодической системы табличную форму. От поисков же аналитической (алгебраической) формы Менделеев сразу отказался, поскольку самый вид периодической функции (выражающей математически зависимость свойств элементов от их атомного веса) неизвестен. Приняв табличную (плоскостную) форму, Менделеев сразу же отказался от мысли выразить систему элементов в иных геометрических образах (кривыми или ломаными линиями: диаграммами, спиралью, пространственно-объемным образом); однако иногда он все же пробовал разработать, так сказать, спиральный вариант своей системы.

Основная трудность, стоявшая на пути к выработке наиболее совершенной табличной формы системы элементов, состояла в наличии у элементов *двойных отношений*: натрий, будучи щелочным металлом, связан с Li, K и другими *полными своими аналогами*; но одновременно он связан с Cu, а через нее с Ag и Au, которые являются *его неполными аналогами*. Точно также магний связан, с одной стороны, с Be, Ca, Sr, Ba, а, с другой стороны, с Zn, Cd и Hg; и т. д. Так называемая «длинная» таблица элементов не в состоянии выразить эту двойственность, или двусторонность, отношений между элементами; она включает в себя периоды элементов, взятые в целом, и сопоставляет один период с другим как нечто целое. В итоге «длинная» таблица выражает отношения лишь между полными аналогами, отделяя и обособляя подгруппу щелочных металлов от подгруппы Cu, Ag и Au, точно так же подгруппу щелочноземельных металлов

от подгруппы Zn, Cd и Hg; и т. д. Вследствие этого «длинная» таблица не дает возможности правильно использовать клеточную форму таблицы элементов.

Наиболее совершенной, окончательной формой системы элементов явилась так называемая «короткая» таблица, которую Менделеев выработал в ноябре 1870 г., но поисками которой он занимался уже с первого дня открытия периодического закона. Основным приемом составления такой таблицы было «сдваивание» (или укорачивание) больших периодов, т. е. их подразделение на две части и размещение одной части под другой. В итоге в таблице образовались, во-первых, четные и нечетные ряды, члены которых в пределах одной и той же группы соотносились между собой, как неполные аналоги, а, во-вторых, составила особая VIII группа, связывающая первую и вторую части, на которые делился каждый большой период.

После «сдваивания» больших периодов можно было остановиться на клеточной форме таблицы и тем самым сделать более четким и определенным графическое выражение периодической системы и «мест» в ней отдельных элементов. В зависимости от специфического характера взаимоотношений данного элемента с остальными, его «место» выражалось различным образом. Как правило, каждая клетка включала в себя более одного элемента и, следовательно, более одного их «места» в системе. В случае больших периодов каждая клетка включала по два элемента (т. е. по два их «места» в системе): один из четного, другой из нечетного периода, расположенные наискось один относительно другого, в противоположных углах клетки. В VIII группе одна клетка включала три элемента (три их «места»), расположенные в ряд, один следом за другим. Элементы малых периодов при последовательном проведении данного приема следовало помещать каждый в отдельную клетку, причем так, чтобы в пределах одной и той же группы они располагались один под другим. Водород следовало поместить одновременно над Li и над F, что трудно сделать, если не удвоить символ H, т. е. если не поместить H в двух клетках сразу — над Li и над F. Значит, здесь одно «место» занимало сразу две клетки. Наконец, все редкоземельные элементы надо было поместить в короткой системе в одну общую клетку вместе с лантаном (см. табл. в конце этой статьи).

Таким образом, в зависимости от специфических особенностей взаимоотношений между элементами и прежде всего от наличия двусторонних связей между полными и неполными аналогами, признак

«места» элемента в системе получил различное, дифференцированное клеточное выражение: от двух клеток, отводимых для одного «места» (Н, позднее He) — до одной клетки (малые периоды), и от одной половины клетки, разделенной пополам диагональю (большие периоды), до одной трети клетки (VIII группа) и до еще меньшей доли клетки (редкоземельные элементы, позднее — и актиноиды). Эта гибкость и дифференциация графического (клеточного) изображения «мест» отдельных элементов в системе в соответствии с характером совокупности их свойств и их взаимоотношений, определила наибольшее совершенство «короткой» таблицы элементов, на которой в конце концов и остановился Менделеев.

г) Т р и н а п р а в л е н и я в «к о р о т к о й» т а б л и ц е. Одним из принципов разработки периодической системы элементов служило у Менделеева то обстоятельство, что всякая таблица имеет два основных направления: *вертикальное* (столбцы) и *горизонтальное* (строки). В своей усовершенствованной «короткой» таблице Менделеев располагал по вертикали элементы с близкими свойствами, но далекими по величине атомными весами (группы и подгруппы), а по горизонтали элементы с различными свойствами, но близкими по величине атомными весами (периоды и ряды). Для VIII группы, а также редкоземельных элементов обе характеристики как бы совмещались: близость свойств сочеталась с близостью величин атомных весов (семейства). В итоге складывались классификационные понятия «группа», «подгруппа», «период», «ряд» и «семейство».

Исследование характера изменения свойств элементов по горизонтали привело Менделеева к открытию двойного характера скачков при последовательном переходе от одного элемента к другому, смежному с ним по периодической системе. При одном и том же незначительном изменении атомного веса на 2—3 атомные единицы (в среднем) происходит либо довольно *резкое* изменение химических и прочих свойств у элементов (например, при переходе от Na к Mg, от Mg к Al, от Al к Si, и т. д.), либо довольно *постепенное* изменение этих свойств (например, при переходе от Fe к Co, от Co к Ni, а также от Mn к Fe и от Ni к Cu, и т. д.). Другими словами, резкие скачки наблюдаются по концам периодов и, особенно, при переходе от одного периода к другому, а внутри периодов, особенно в середине больших периодов совершаются скачки в форме более постепенного перехода от одного качества элементов (металлов) к другому их качеству (неметаллам). В еще большей степени постепенность такого перехода обнаруживается у редкоземельных элементов.

Наличие двух основных направлений в «короткой» таблице позволило Менделееву ввести «координатное» обозначение «места» элемента в системе, причем номер группы служил абсциссой, а номер ряда — ординатой (в соответствии с декартовой системой координат). Нередко Менделеев вместо «места» элементов в системе указывает только его координаты, а иногда даже самый элемент характеризует одними его координатами. Например, цинк обозначается как элемент II—5; эти две цифры сразу указывают на множество свойств данного элемента: его валентность, способность давать металлоорганические соединения и другие. Таким образом, координаты «места» в системе могут служить указанием на определяющие признаки элемента как в качественном, так и в количественном отношениях.

Кроме двух рассмотренных основных направлений, Менделеев исследовал еще третье, дополнительное — диагональное, определяя в этом направлении разности атомных весов и близость химических свойств у элементов, расположенных в таблице по диагонали, например, у Be и Al, у Li и Mg и т. д.

Таковы были те принципы, на которых Менделеев строил свою периодическую систему элементов.

2. Практическое испытание периодического закона и принципов построения периодической системы элементов

Испытание истинности открытого Менделеевым закона началось одновременно с его открытием. Такому испытанию периодический закон подвергался в течение 1869 г.—1906 гг. по крайней мере по шести пунктам; из них по первым четырем пунктам это испытание он с честью выдержал еще при жизни Менделеева, являя этим величайшие научные триумфы. Испытание по последним двум пунктам затянулось до 1913 г.; оно тоже блестяще завершилось, но уже после смерти ученого.

а) **Исправление атомных весов у известных элементов.** Испытание периодического закона по вполне понятным причинам началось с уточнения свойств уже *известных* элементов и прежде всего таких коренных их свойств, как валентность (состав окислов) и атомный вес. Существо испытания состояло здесь в следующем: еще до открытия периодического закона чисто эмпирическим путем были определены атомные веса ряда металлов: Be=14, Y=61, In=75,6, Ce=92, Th=116, U=120 и некоторых других. Однако «места» в периодической системе, на которые могли бы стать металлы с такими значениями атомных весов, были уже

заняты другими элементами ($N=14$; $Ni=59$, $Cu=63$; $As=75$, $Zr=90$; $Sn=118$, $Sb=122$; и другие); да и по совокупности всех остальных своих свойств названные металлы не подходили к этим «местам» в системе. Выходом из создавшегося положения могло быть одно из двух прямо противоположных решений: либо признать эмпирически найденные значения атомных весов Be , In , Ce и других названных выше металлов за истинные и отказаться от всеобщности периодического закона, от признания однозначной связи между каждым элементом и его «местом» в системе, либо признать общность закона и найти для названных металлов их истинные «места» в системе, в соответствии в которыми *исправить теоретически* значения их атомных весов и их валентностей (состава их окислов), найденные эмпирически. Менделеев избрал второй, единственно правильный путь: так он поступил в феврале 1869 г. в отношении Be , а в ноябре 1870 г. в отношении Y , In , Ce , Th , U и остальных малоисследованных металлов. По совокупности всех их свойств можно было отыскать соответствующие им «места» в системе: пересчет значения валентности (исходя из номера группы) и атомного веса, показал, что соответственно исправленные атомные веса *подходят* к вновь отведенным для этих металлов «местам» в системе, т. е. удовлетворяют требованиям, предъявляемым периодическим законом. Следовательно, эмпирически найденное значение атомного веса исправлялось в соответствии с «местом» элемента в системе, как основным определяющим его признаком, выражающим совокупность существенных свойств данного элемента, рассмотренных в разрезе их подчинения периодическому закону. Логически рассуждая, можно было с уверенностью отдать предпочтение *совокупности* свойств элемента (т. е. его «месту» в системе) по сравнению с отдельными его свойствами, даже такими важными, как атомный вес и валентность, и изменить значения этих последних, если того требовало «место» в системе. Менделеев так и поступал. Но далее требовалась непосредственная экспериментальная проверка и подтверждение этих изменений путем определения теплоемкости, плотности паров и другими способами. В этом и состояло первое практическое испытание периодического закона. В течение 70—80-х годов XIX в. все предложенные Менделеевым на основании периодического закона изменения атомных весов полностью подтвердились эмпирически. Тем самым была доказана общность периодического закона.

б) П р е д с к а з а н и е с о в о к у п н о с т и с в о й с т в
у н е к о т о р ы х э л е м е н т о в. Другим еще более важным и

решающим испытанием периодического закона явилось предсказание неизвестных еще элементов и определение их важнейших свойств теоретическим путем. Менделеев сделал это на основании пустовавших «мест» в системе; при этом он исходил из того же признания всеобщности периодического закона и однозначной связи между каждым «местом» в системе и одним, строго определенным элементом, независимо от того, открыт этот элемент или еще не открыт. В обоих случаях «место» в системе выражает совокупность существенных свойств соответствующего элемента, а потому оно дает возможность с достаточным приближением предвычислить значения самых различных свойств хотя бы и неизвестного элемента. Исходя из этих соображений, Менделеев описал наперед очень подробно свойства трех неизвестных металлов (Ea, Eb, и Es) и менее подробно — еще для многих других неоткрытых элементов. Испытание периодического закона состояло здесь в том, чтобы убедиться на практике, что действительно в природе существуют такого рода неизвестные ранее элементы и что их свойства обладают действительно теми значениями, которые указал для них Менделеев; в течение 11 с небольшим лет (с 1875 по 1886 г.) действительно были открыты три предсказанных металла (Ga, Sc и Ge), причем значения их свойств оказались почти в точности такими, как это предсказал Менделеев (особенно у Ge). Тем самым с особой убедительностью была на практике подтверждена истинность и общность периодического закона, наличие однозначной связи между отдельным элементом, хотя бы еще неизвестным, и его «местом» в системе, а также то положение, что «место» в системе действительно выражает совокупность важнейших свойств занимающего это «место» элемента.

Имелось существенное различие между испытанием периодического закона по первому способу и его испытанием по второму способу. В первом случае речь шла о проверке значения реальных, вполне измеримых свойств у реально существующего, доступного непосредственному, чувственному познанию вещества. Во втором случае ни само вещество, ни его свойства не были известны в тот момент, когда Менделеев начал подвергать испытанию открытый им закон. Ни само вещество, ни его свойства не попали еще в сферу чувственно ощутимого, познанного, а находились еще в сфере чувственно не познанного, неизвестного и лишь теоретически допустимого, предполагаемого. Об этих неоткрытых элементах не было известно ничего, кроме того, что для них открылись свободные «места» в периодической системе элементов. На основании только одного этого

обстоятельства Менделеев и вычислил значения многих их свойств, переводя на язык цифр то, что скрывал в себе признак «места», как обобщенное выражение совокупности свойств соответствующего элемента. В первом случае Менделеев, делая свои исправления значений валентности и атомного веса у некоторых металлов, имел возможность тут же проверять, насколько исправленные значения соответствуют общей совокупности всех свойств, обнаруженных у данного элемента. Во втором случае он не имел такой возможности; приходилось ждать открытия предсказанных элементов с тем, чтобы только после этого убеждаться в справедливости сделанных предсказаний. Именно поэтому это второе испытание периодического закона, потребовавшее от Менделеева огромной научной смелости, имело такое исключительное значение.

в) **Открытие периодичности у вновь измеряемых свойств.** Менделеев показал, что все общие физические и химические свойства элементов находятся в зависимости от атомного веса и что все они, или, по крайней мере, подавляющее их большинство, составляют периодическую функцию от атомных весов. Испытание периодического закона состояло здесь в том, чтобы показать, что этому общему положению подчиняется каждое отдельное свойство, вновь изученное сравнительным методом, т. е. методом, при котором сравниваются свойства элементов, расположенных согласно периодическому закону. Уже летом и осенью 1869 г. Менделеев показал, что такие измеримые свойства, как атомный объем простых веществ (физическое свойство) и максимальная валентность элементов по кислороду (химическое свойство), представляют собой периодическую функцию от атомного веса, т. е. подчиняются периодическому закону. В 70-х годах были изучены с этой же стороны другие химические и физические свойства элементов, например реакционная способность ряда соединений, магнитные свойства, а позднее — температуры плавления и даже физиологическое действие солей. Все эти свойства элементов и их соединений, изученные сравнительным методом, неизменно обнаруживали свою зависимость от «места» элементов в системе, а тем самым свою подчиненность общему периодическому закону.

г) **Открытие аргоновых элементов и нахождение для них «места» в системе.** Открытие аргона, гелия и их аналогов в 1894—1895 гг. явилось совершенно особым испытанием периодического закона и принципов построения периодической системы. Это испытание отличалось от предыдущих тем,

что касалось открытия целой группы новых элементов, которые ранее не только не были известны, но и не предполагались, равно как и свойства их оказались совершенно неожиданными. Это было связано с тем, что для указанных элементов нельзя было определить заранее свободных «мест» в системе, более того, нельзя было точно предвидеть существование таких «мест», поскольку эти «места» оказались не в середине системы (как это было для Ga, Sc и Ge), а на самом краю системы, где элементы становились несколько особняком. Правда, в феврале 1869 г. и отчасти в ноябре 1870 г. Менделеев сделал попытку вычислить атомные веса каких-то неизвестных элементов, которые должны были занять места между H и Li, F и Na, Cl и K, но впоследствии он отказался от этих поисков. Поэтому к моменту открытия инертных газов для них не было выявлено свободных «мест» в системе. Создалось положение, прямо обратное тому, какое существовало для других вновь открываемых элементов: обычно было известно их «место» (пустое) в системе, но не были известны сами эти элементы. Теперь же были открыты новые вещества, но для них отсутствовало «место» в системе. Тем самым, казалось бы, нарушалась общность периодического закона и однозначная связь между каждым элементом и его «местом» в системе. Если бы это подтвердилось, то важнейшие принципы построения периодической системы были бы нарушены. Такую возможность Менделеев исключал с самого начала. Но тогда оставалось принять одно из двух: либо постараться найти новые, ранее непредполагавшиеся места для He и Ar, либо доказать неэлементарность новых веществ. Менделеев шел обоими путями: он искал место для $\text{He} = 4$ между H и Li, а в отношении Ar выдвинул идсю о его неэлементарности, принимая $\text{Ar} = \text{N}^3$. Последнее предположение опровергалось изучением физических свойств Ar, в частности его теплоемкости; но $\text{Ar} = 40$ не мог найти «места» среди $\text{K} = 39$, $\text{Ca} = 40$ и $\text{Sc} = 45$; допустив $\text{Ar}^2 = 40$ и $\text{Ar} = 20$, его можно было бы поставить между $\text{F} = 19$ и $\text{Na} = 23$, т. е. можно было бы открыть «место», на которое впоследствии встанет $\text{Ne} = 20,2$. Однако Менделееву не удалось подтвердить, что молекула Ar двуатомна, как и то, что она трехатомна. Положение становилось угрожающим для периодического закона. Но вслед за тем выявилось не одно «место» для отдельного элемента (Ar), а сразу целый новый столбец из пяти «мест»; из этих пяти «мест» два оказываются занятыми найденными уже газами (He и Ar); три же остальных «места» открывают возможность провести испытание периодического закона по уже известному способу — путем предсказания неизвестных еще элемен-

тов, которые должны занять эти, пока еще пустующие, места. В 1898 г. новые (предсказанные Рамзаем на этом основании) элементы с совокупностью свойств, отвечающих трем свободным «местам» в системе, были действительно найдены, что завершило собой и это испытание периодического закона в пользу его общности.

д) **Н а р у ш е н и е** **п о с л е д о в а т е л ь н о с т и** **н а р а с т а н и я** **а т о м н ы х** **в е с о в** («аномалии») в **п е р и о д и ч е с к о й** **с и с т е м е**. Все предыдущие испытания периодического закона были вполне успешно доведены до конца еще при жизни Менделеева; все они служили замечательной практической проверкой истинности этого закона и неоспоримым подтверждением его общности. Наличие так называемых «аномалий» периодической системы явилось одним из наиболее трудных испытаний периодического закона, которое вообще не могло быть доведено до конца не только в XIX в., но даже в начале XX в., пока периодический закон не был приведен в прямую связь с теми следствиями, которые вытекали из открытий радиоактивности, электрона и рентгеновских лучей. Такая связь была впервые обнаружена лишь в 1913 г. До этого момента «аномалии» периодической системы неизбежно должны были казаться какими-то необъяснимыми ее нарушениями, какими-то непонятными отступлениями от периодического закона. Трудность предыдущего испытания этого закона в связи с открытием Ar объяснялась не столько тем, что было открыто новое вещество, для которого заранее не было предусмотрено «место» в системе, сколько тем, что вместе с ним был обнаружен и новый случай упомянутых выше «аномалий» ($Ar = 39,9$ должен был стать *перед* $K = 39,1$) в дополнение к двум ранее уже известным «аномалиям» ($Co-Ni$ и $Te-J$). Если бы в данном случае такой «аномалии» не получилось, то у Менделеева не возникло бы *особых* затруднений для помещения Ar между Cl и K (в феврале 1869 г. он ставил на это «место» предполагавшийся им тогда неизвестный элемент $x = 36$); ведь так именно он и поступил для $Hs = 4$, открывая ему «место» между H и Li, и даже допуская, что для $x = 20$ можно было бы открыть «место» между F и Na. Но $Ar = 40$ исключал возможность помещения его между $Cl = 35,5$ и $K = 39,1$. Отсюда и получился осложненный вариант предыдущего испытания периодического закона.

Единственный исход успешного испытания этого закона в случае обнаруженных «аномалий» состоял, по мнению Менделеева, в том, чтобы найти способ доказать, что атомный вес у Co *меньше* (а не больше, как это получалось на деле), чем у Ni, у Ar *меньше*, чем

у К, и особенно — у Те *меньше*, чем у J. При строгом соблюдении принципа расположения элементов по величине атомных весов Со следовало ставить после Ni, Ar — после К, Те — после J. Но это резко нарушило бы последовательность соответствующих им «мест» в системе, ибо совокупности свойств у Те (за исключением лишь одного атомного веса) отвечало «место» перед J, а не после него, у Ar (за исключением опять-таки одного только атомного веса) — «место» перед К, а не после него, у Со — перед Ni, а не после него. Менделеев принял в данном случае за решающий и определяющий признак не эмпирически найденное значение атомного веса, а «место» элемента в системе (как он это делал и во всех остальных случаях испытания периодического закона, хотя в данном случае в определении атомного веса и не было обнаружено предполагавшейся ошибки). Другими словами, Менделеев ни на момент не поколебался в том, чтобы отдать предпочтение *совокупности* свойств элемента перед *отдельным* его свойством, даже если таким свойством является атомный вес. Короче говоря, испытание периодического закона нередко принимало форму коллизии между эмпирически установленным значением атомного веса элемента и его «местом» в системе, причем Менделеев неизменно решал эту коллизию в пользу «места», но не атомного веса, т. е. в пользу целого (совокупности свойств), но не его части (отдельного свойства). Практическая проверка столь же неизменно подтверждала правильность такого решения.

с) *Необходимость новой формулировки периодического закона, вытекавшей из открытий физики конца XIX в.* Упомянувшиеся выше открытия радиоактивности, электрона и рентгеновских лучей представили собой наиболее трудное и сложное испытание для периодического закона; до 1912—1913 гг. они, казалось бы, почти ни с какой стороны не могли быть приведены в связь с периодической системой элементов, за исключением, пожалуй, первых попыток построить атомную модель, исходя из идеи слоистого распределения электронов в оболочке в соответствии с распределением элементов по периодам их в системе. Если при всех предыдущих испытаниях периодического закона Менделеев избирал принципиально верный путь, рано или поздно приводивший к успешному завершению очередной проверки закона, то в отношении испытания, вызванного новыми физическими открытиями, Менделеев пошел по неправильному в принципе пути. Он сделал попытку объяснить открытые явления исходя из гипотетического «мирового эфира», рассматривая его как обычный

химический элемент, только с очень небольшим атомным весом и определяя его «место» в системе. Но, независимо от этой неудачной попытки, предпринятой самим Менделеевым на склоне лет (ему тогда было около 70 лет), объективный ход самой науки, развивавшейся иными путями, с огромным успехом довел и это испытание периодического закона до конца, принеся периодическому закону не один еще триумф.

Так обстояло дело с практическими испытаниями периодического закона, с подтверждением на опыте правильности и незыблемости принципов, исходя из которых Менделеев построил свою периодическую систему. Поскольку практика всегда является критерием истины, то и здесь ее слово было последним и решающим. И это слово неизменно звучало в пользу периодического закона.

3. Развитие учения о веществе до открытия Д. И. Менделеевым периодического закона (до 1869 г.)

Из истории науки хорошо известно, что ни одно крупное открытие не делается сразу в один прием. Такому открытию всегда предшествует значительное число подготовительных шагов. Чем более выдающимся является сделанное открытие, тем, как правило, более длительным и разносторонним было его историческое подготовление. Все это полностью относится к истории открытия периодического закона Менделеевым. Вся история химии и прежде всего неорганической химии была в значительной степени историей того, как развивалось общее учение о веществе и его атомном строении, а, тем самым, как подготовлялась почва для открытия этого закона. Рассмотрим вкратце этот длинный и сложный путь познания химического вещества, приведший в конце концов к открытию одной из самых фундаментальных закономерностей природы. При этом можно выделить три круга вопросов: а) изучение общих свойств веществ, б) открытие новых элементов и их групп, в) разработка общей системы элементов.

а) **Изучение общих свойств веществ.** В подготовке почвы для открытия, совершенного Менделеевым, большую роль сыграли труды ученых XVI—XVIII вв., которые заложили основы механической картины мира, распространили общие положения механического естествознания на химию, заложили основы химической атомистики. *Коперник* (Польша), *Галилей* (Италия), *Ньютон* (Англия) развили общую концепцию дискретного физического строения мира из отдельных тел, связанных силами

механического взаимодействия. Галилей и Ньютон ввели в механику и обосновали понятие *массы*, сыгравшее такую существенную роль в открытии и формулировке периодического закона, поскольку впоследствии масса выступила как аргумент в функциональном выражении этого закона. Представление о массе (или о весе) химически реагирующих веществ выдвинули и развили *Ломоносов* (Россия) и *Лавуазье* (Франция), приблизив тем самым понятие массы к химии. Одновременно идея дискретного строения материи была распространена на область микропроцессов сначала в виде механической атомистики (Галилей, Ньютон), затем в виде попыток применения ее к химии *Бойлем* (Англия) и, наконец, в виде установления основных положений и гипотез химической атомистики (Ломоносов). Идеи натурфилософской атомистики в ее сочетании с динамическими представлениями развил *Боскович* (Югославия).

Более близкими предшественниками Менделеева в области разработки учения о веществе были ученые первой половины и середины XIX в., и прежде всего *Дальтон* (Англия), который открыл экспериментально закон простых кратных отношений и вывел на его основе первые значения атомных весов, представляющих специфические для каждого качественно определенного вида атомов величины их массы. Тем самым химическая атомистика получила точное эмпирическое обоснование, связанное с обнаружением у элементов количественно измеримых свойств. Открытие закона кратных (прерывистых) отношений положило начало сравнению элементов по составу их окислов, содержащих различное количество О, что впоследствии нашло свое отражение в учении о периодическом законе. Более тщательное определение атомных весов у отдельных элементов *Берцелиусом* (Швеция), *Стасом* (Бельгия), *Мариньяком* (Швейцария) и другими способствовало развитию атомного учения в химии. Большое значение в этом отношении имели работы в области молекулярной теории, которые провели в XIX в. *Авогадро*, а позднее *Канницаро* (Италия), *Ампер*, *Годэн*, а позднее *Жерар* (Франция) и другие.

Одновременно с этим в XIX в. шло исследование самых различных свойств элементов, которым суждено было впоследствии сыграть роль функций (физических и химических) от атомного веса, как общего аргумента, и вообще способствовать раскрытию связей и соотношений между отдельными элементами. К такого рода исследованиям относится открытие явления изоморфизма *Митчерлихом* (Германия), изучение удельных объемов веществ *Коппом*

(Германия) и другими учеными, открытие с помощью спектрального анализа специфических оптических спектров у элементов *Бунзеном* и *Кирхгоффом* (Германия), выработка эмпирических понятий предела *Франкландом* (Англия) и атомности (валентности) *Кекуле* (Германия), *Купером* (Англия) и другими учеными, создание теории химического строения *Бутлеровым* (Россия). Все эти и многие другие открытия первых двух третей XIX в. способствовали накоплению в разрозненном пока еще виде того огромного фактического материала, теоретическим обобщением которого явилась созданная впоследствии Менделеевым периодическая система элементов.

б) Открытие новых элементов и их групп, изучение свойств отдельных элементов. Без наличия определенного минимума открытых элементов невозможно было бы создание их периодической системы. Поэтому открытие элементов и их групп имело исключительно большое значение в деле подготовки такой системы. До последней трети XVIII в. химические элементы открывались поодиночке. Первое открытие целой группы сходных по свойствам элементов произошло тогда, когда был открыт водород (*Кэвендиш*, Англия), а затем почти одновременно — кислород (*Пристли*, Англия и *Шееле*, Швеция) и другие газообразные элементы (азот и хлор).

В начале XIX в. произошло групповое открытие элементов: *Дэви* (Англия) с помощью электролиза впервые получил щелочные и щелочноземельные металлы; открываются спутники платины, спутники серы и т. д. Вместе с тем продолжают открываться одиночных элементов: порознь находятся еще два галоида, т. е. галогена (йод и бром) и выясняется их химическое сходство с хлором. Открывается ряд редких металлов. Порознь открываются легкие элементы: литий, бериллий, бор, а также алюминий и кремний, титан и ванадий, и многие другие. Известное значение (отмеченное самим Д. И. Менделеевым) имело для образования будущей VIII группы открытие рутения *Клаусом* (Россия) и выяснение тем же Клаусом существования общности свойств у платиновых металлов; особую роль сыграло открытие формы OsO_4 *Тенантом* (Англия) и *Вокеленом* (Франция), и ее изучение шведскими, немецкими, русскими, французскими химиками и учеными других стран. Менделеев подчеркивает также значение для истории периодической системы элементов исследования *Авдеевым* (Россия) окиси бериллия и доказательство, что состав этой окиси отвечает магнезиальной (BeO), но не глиноземной формуле (Be_2O_3).

В начале 60-х годов XIX в. групповое открытие элементов получило дальнейшее развитие благодаря созданию спектрального анализа, что привело к открытию, с одной стороны, рубидия и цезия, а с другой — индия и таллия. Особенно большую роль сыграло исследование в 60-х годах XIX в. и уточнение свойств таких редких, ранее мало изученных металлов, как ванадий и ниобий. Первый был исследован *Роско* (Англия), второй *Мариньяком* (Швейцария). Эти исследования, по словам Менделеева, выявили сходство V как с P, так и с Cr, что вело к сопоставлению Nb с Mo, Ta с W по величине их атомных весов, и вместе с тем к такого же рода сопоставлению P с S, As с Se, Sb с Te.

в) Р а з р а б о т к а о б щ е й с и с т е м ы э л е м е н т о в. Проблема систематизации химических элементов начала привлекать внимание химиков в конце XVIII в. и в первой половине XIX в. В этом отношении еще в XVIII в. наметились два различных направления: 1) предлагалось классифицировать элементы, располагая их в один ряд по количественному значению их основного признака или общего для всех элементов свойства. Такую идею выдвинул в натурфилософской форме *Марне* (Германия). С открытием атомного веса как общего и основного свойства у всех элементов *Дальтон*, *Праут*, а позднее *Глэдстон* (Англия), *Мейнеке* и *Гмелин* (Германия) и некоторые другие химики стали располагать элементы в единый ряд. 2) Предлагалось классифицировать элементы, разбивая их на классы или, позднее, на естественные группы. Такую идею выдвинул *Лавуазье* (Франция), разделив все известные тогда элементы на металлы и неметаллы; позднее, в начале XIX в. эту идею продолжил *Берцелиус* (Швеция), разделив все элементы на электроположительные (металлы) и электроотрицательные (металлоиды). Еще позднее *Дёберейнер* (Германия) выделил несколько естественных групп («триад») химически сходных элементов, средний член которых имел и среднее значение некоторых своих физических свойств (атомный вес, удельный вес окиси) относительно значений этих же свойств у крайних членов триады. Атомный вес в данном случае рассматривался не как общее свойство, могущее лечь в основу для систематизации всех элементов, но как свойство, позволяющее установить закономерные связи лишь внутри отдельных естественных групп, между членами одной и той же триады. Впоследствии в этом же направлении занимались систематизацией элементов *Петтенкофер* и *Кремерс* (Германия), *Кук* (США) и другие.

Отдельные химики, не удовлетворившись разбивкой элементов на группы, начали уже в 50-х годах XIX в. искать связи между ранее разобщенными группами, причем руководились при этом различного рода правильностями в изменениях атомных весов у элементов. Менделеев отмечает особую роль в этом отношении работ *Дюма* (Франция), давшего некоторые общие формулы для вычисления атомных весов у элементов различных групп, и *Ленссена* (Германия), попытавшегося дать общую систему (правда, весьма шаткую и искусственную) для всех триад. В самом конце 50-х годов *Штеккер* (Германия), сопоставив в один последовательный ряд эквиваленты Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, уже усмотрел в этом ряде проявление некоторой общей закономерности, что было уже, по словам Менделеева, прямым приближением к периодическому закону. То же можно сказать и о работе *Соколова* (Россия), продолжившего идею Дюма в этом же направлении.

В 60-х годах XIX в. возникли представления о «земном винте» (*vis tellurique*) *де Шанкуртуа* (Франция) и о «законе октав» (*Law of octaves*) *Ньюлендса* (Англия), в которых, по мнению Менделеева, высказанному впоследствии, проявились уже зародыши общей закономерной связи элементов. Но эти представления к моменту открытия периодического закона были не известны Менделееву, который испытал на себе непосредственное влияние главным образом лишь со стороны Дюма и Ленссена. Точно так же до открытия периодического закона Менделееву были не известны эмпирически составляемые в 60-х годах таблицы элементов *Лотара Мейера* (Германия) и *Одлинга* (Англия), которые по внешнему виду напоминали будущую периодическую систему элементов; однако их авторы не вкладывали в свои таблицы каких-либо представлений о периодическом законе и вообще о какой-либо закономерной связи элементов, рассматривая их лишь как удобный способ классификации элементов, лишенный объективного значения. Поэтому претензии, высказанные впоследствии этими химиками на авторство открытия периодического закона, ни на чем не были основаны.

Так развитие общего учения о веществе постепенно подготовляло почву для открытия периодического закона. Все предшествовавшие этому открытию работы, в том числе и работы самого Менделеева (изучение им «четырех сторон дела», о чем он писал позднее в «Основах химии»), со всей отчетливостью подчеркивают действительное значение совершенного Менделеевым открытия:

именно они позволяют выявить и понять то *новое*, ранее неизвестное, что было найдено великим русским химиком. В этой связи все предшествующие работы выступают как необходимая постепенная, эволюционная подготовка того коренного, качественного изменения, того *скачка* в развитии всей химии, каким явилось открытие периодического закона Менделеевым. Как и всякое крупное научное открытие, оно родилось в порядке, так сказать, «перерыва постепенности» всего предшествующего научного развития. Это был в полном смысле слова *революционный переворот*, причем не только в химии, но и во всем учении о веществе, положивший начало новому этапу в их развитии.

Охват единым представлением о периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса множества фактов означал теоретическое обобщение необъятного эмпирического материала; перед мысленным взором ученых раскрылась внутренняя сущность химических явлений; накопленные наукой результаты многочисленных экспериментов получили теоретическое объяснение, а это и составляет важнейшую задачу всякой науки, в том числе и химии.

Подобно тому, как в любом процессе развития эволюция готовит почву для революции, а революция завершает предшествующую ей эволюционную стадию, продолжая и ускоряя весь процесс движения вперед, так это имеет место и в развитии научного познания. Открытие периодического закона является одним из наиболее ярких примеров этого.

4. Современники открытия периодического закона и его укрепители в науке (после 1869 г.)

Из истории науки хорошо известно также и то, что великие открытия, как правило, не рождаются сразу в совершенно законченном виде, но претерпевают изменения в ходе дальнейшего развития науки, совершенствуются, углубляются и расширяются, отражая все полнее и глубже изучаемую закономерность. Чем более крупным является открытие, тем более глубокой и многосторонней бывает его последующая разработка. Сказанное целиком относится и к истории разработки периодического закона, последовавшей за его открытием. Придерживаясь того же порядка рассмотрения данного предмета, как и в предшествующем разделе нашей статьи, выделим те же три круга вопросов: а) изучение общих свойств вещества; б) открытие новых элементов и их групп; в) разработка общей системы элементов.

а) Д а л ь н е й ш е е и з у ч е н и е о б щ и х с в о й с т в в е щ е с т в. После открытия Менделеевым периодического закона, в 70—90-х годах XIX в. периодический характер зависимости ряда общих свойств веществ от атомного веса элементов находили и изучали многие ученые во всех странах мира: в части химических свойств *Густавсон* и *Потылицын* (Россия) обнаружили такую зависимость для реакционной способности ряда веществ; *Л. Мейер*, *Вильгродт* (Германия) и другие показали наличие такой же зависимости для способности металлов служить посредниками при передаче галоидов (галогенов) углеводородам; *Полута*, *Боткин* (Россия) и другие показали это же для физиологического действия солей на организм. *Байлей* (Англия) показал это для степени постоянства окислов при накаливании, а *Винклер* (Германия) — для восстанавливаемости металлов магнием. *Байков* (Россия) обнаружил соответствие состава сплавов периодическому закону, а *Пиччини* (Италия), *Писаржевский*, *Меликов* (Россия) — аналогичное соответствие свойств и состава перекисей. В части физических свойств *Карнелли* (Англия) открыл такого же рода зависимость для магнитных свойств простых веществ, а также для температур плавления простых веществ и хлористых металлов, *Лаури* (Германия) — для теплот образования хлористых, а *Ричардс* (США) — фтористых соединений элементов, *Л. Мейер* (Германия) — для удельных объемов простых веществ (вслед за Менделеевым); *Хартли* (Англия), *Чиамичиан* (Италия), *Ридберг* (Швеция) и другие показали гомологию спектров химически аналогичных простых веществ и тем самым подвели к открытию периодичности в их спектрах, на которую позднее указал *Кайзер* (Германия).

б) Д а л ь н е й ш е е о т к р ы т и е н о в ы х э л е м е н т о в и и х г р у п п, и з у ч е н и е с в о й с т в о т д е л ь н ы х э л е м е н т о в. Как уже указывалось выше, решающее значение в деле всеобщего признания периодического закона и, следовательно, его утверждения в науке, имели эмпирические открытия трех элементов, предсказанных Менделеевым на основании названного закона; из этих трех элементов галлий был открыт *Лекок де-Буабодраном* (Франция), скандий — *Нильсоном* (Швеция) и германий — *Винклером* (Германия). Названия, данные этим трем элементам, подчеркивают то знаменательное обстоятельство, что *подтверждение* закона, открытого в одной стране (Россия), пришло из ряда других стран, что как бы символизирует международный характер сделанного открытия и содружество передовых ученых всего мира в деле его укрепления в науке и его дальнейшей разработки. Из других

открытий новых элементов, способствовавших дальнейшему развитию периодической системы элементов, следует назвать три группы открытий: это, во-первых, открытие инертных газов *Рамзаем* в сотрудничестве с *Рэлеем*, а затем *Траверсом* (Англия), причем в этом открытии был применен способ предсказания неизвестных элементов, предложенный Менделеевым, а также доказательство того, что эти газы составляют особую группу в периодической системе, которая должна рассматриваться как нулевая группа; к такой мысли приближался уже *Рамзай*, но обосновал ее *Эрера* (Бельгия) и почти одновременно с ним *Бекетов* (Россия). В связи с этим следует отметить идеи, развивавшиеся *Морозовым* (Россия). Во-вторых, это открытие радиоактивных элементов — полония и радия. Полоний, предсказанный Менделеевым в качестве двителлура, был открыт *Марией Склодовской-Кюри* (Польша); название нового элемента, данное в честь Польши, в еще большей степени подчеркнуло международный характер работы передовых ученых всего мира над дальнейшим развитием периодической системы элементов. Особенно же важное значение имело открытие радия, сделанное *М. Склодовской-Кюри* совместно с *Пьером Кюри* (Франция). Сюда же относится открытие актиния *Дебьерном* (Франция) и эманаций Ra, Th и Ac (т. е. нитона, или радона) учеными ряда стран Западной Европы. В-третьих, надо назвать открытие новых редкоземельных элементов (иттербия, самария и др.) *Мариньяком* (Швейцария), *Нильсоном* и *Клеве* (Швеция), *Лекок де-Буабодраном* (Франция), *Ауэром фон Вельсбахом* (Австрия) и другими. Большую роль в изучении всего семейства редкоземельных элементов сыграл *Богуслав Браунер* (Чехословакия), предложивший рассматривать это семейство как особую «интерпериодическую группу» в общей системе элементов. Название одного из вновь открытых редкоземельных элементов (европий) со всей силой подчеркнуло международный характер проводимых научных исследований и сделанных научных открытий.

Что касается изучения отдельных свойств элементов, то особое значение имело подтверждение правильности новых значений атомных весов многих элементов, исправленных Менделеевым на основании периодического закона. Сюда относятся исследования в Германии: *Бунзена* — в отношении индия, *Раммельсберга* и *Циммермана* — в отношении урана, *Зейберта* — в отношении платины и осмия; в Чехословакии — *Браунера* в отношении редкоземельных элементов, бериллия и платины; в Швеции — *Нильсона* и *Петерсона* в отношении бериллия и *Клеве* в отношении редкоземельных эле-

ментов; в Англии — *Роско* в отношении урана, *Торне* в отношении титана и золота и *М. Артура* в отношении платины; многие другие исследования были проведены учеными как этих, так и других стран, подтвердившими в самых различных пунктах правильность следствий, вытекающих из периодического закона в отношении величин атомных весов.

В разных странах исследовались также взаимоотношения между отдельными элементами (Sn и Pb, В и Al, Cd и Hg и др.), которые раньше оставались незамеченными и на которые указала периодическая система элементов.

в) Р а з р а б о т к а п е р и о д и ч е с к о й с и с т е м ы в ц е л о м. Почти сразу вслед за открытием периодического закона современники Менделеева начали дальнейшую его разработку в целом: такая разработка шла в основном по трем направлениям: во-первых, по линии поисков физической причины периодической изменяемости свойств элементов в их зависимости от нарастания массы; во-вторых, по линии поисков эмпирических правильностей в изменении атомных весов элементов и аналитического выражения периодического закона; в-третьих, по линии составления новых вариантов геометрических, графических способов изображения периодической системы.

В первом направлении были сделаны попытки объяснить периодический закон разными причинами. Обычно многие из этих объяснений были весьма далекими от истины. Исторически первую (после попыток самого Менделеева) такого рода попытку сделал в 1870 г. *Троицкий* (Россия); он выдвинул сугубо механистическую и совершенно произвольную гипотезу сжатия первичной материи, якобы существовавшей первоначально в виде шаров, диаметры которых относились между собой как целые числа (1 : 2 : 3 : 4 и т. д.). Попытку гипотетического объяснения периодического закона при помощи идеи сложности элементов, а также идеи превращения их друг в друга и их возникновения из первоматерии выдвигали *Крукс*, *Карнелли* (Англия), *Ганцев*, *Чичерин*, *Пелопидас*, *Морозов* (Россия), *Бертело* (Франция), *Чамичан* (Италия), *Л. Мейер*, *Винклер* (Германия) и многие другие. Крукс представлял периодичность в изменении свойств элементов наподобие качания постепенно удлиняющегося маятника; Пелопидас, Карнелли и Морозов видели в периодичности свойств элементов аналогию с постепенным изменением состава органических радикалов, представляющих собою остатки от членов того или иного гомологического ряда углеводо-

родов; Бертелло связывал ее с идеями алхимии и т. д. Особенно странную форму (в духе чисто натурфилософской спекуляции) эти поиски приняли у Чичерина.

Второе направление, связанное отчасти с первым и нередко с ним переплетающееся, было представлено работами *Базарова*, *Шенрока*, *Флавицкого*, *Чичерина* (Россия), *Ридберга* (Швеция), *Гюго* (Франция) и других. Здесь были сделаны попытки выразить периодическую зависимость свойств элементов от их атомных весов в виде показательной или тригонометрической функции (при оперировании целыми числами); сюда же относятся попытки найти закономерность в измерении разностей между атомными весами или отношения атомных весов у соседних элементов, а также найти общее выражение для зависимости атомных весов от номера «места» элемента в системе; весьма интересны в этом отношении были работы *Винсента*, который ввел порядковые номера для элементов от $H=1$ до $U=92$, равно как и аналогичные работы *Ридберга*.

Но особенно многочисленны и разнообразны оказались исследования, проведенные в третьем направлении. Немало остроумия и изобретательности было проявлено учеными многих стран для того, чтобы отыскать наиболее совершенный графический способ изображения периодической системы. Десятки и сотни самых различных вариантов выдвигались с этой целью еще при жизни Менделеева. Этим занимались: в Германии — *Л. Мейер*, *Баумгауэр*, *Эрдман*, *Вендт*, *Вехтер*, *Ретгерс*; в Англии — *Гуч*, *Рейнольдс*, *Крукс*, *Гаугтон*, *Стоней*, *Карнелли*, *Ленгерле*, *Бэйли*, *Хорсли*; в России — *Ранцев*, *Флавицкий*, *Морозов*, *Федоров*, *Нечаев*; в Чехословакии — *Браунер*; в Финляндии — *Виик*; в США — *Джиббес*, *Венабль*, *Ричардс*, *Кларк*; в Бельгии — *Спринг*; в Швейцарии — *Вернер*; в Дании — *Ю. Томсен* и многие другие. Предлагались самые различные формы для периодической системы: в виде кривой зависимости свойств от атомного веса (с применением прямоугольных координат); в виде длинной и лестничной таблицы; в виде спирали (на плоскости), соответствующей либо длинной таблице (один виток спирали включает два малых или один большой период), либо короткой (один ее виток включает один малый или половину большого периода), причем элементы одной группы располагаются по радиусам, выходящим из центра спирали; в виде концентрических кругов, секторы которых отводятся различным группам элементов; в виде разветвляющихся или раздваивающихся линий; в виде объемных фигур и т. д.

Открытие периодического закона, сделанное Менделеевым, явилось как бы *узловым пунктом*, из которого вышло множество новых направлений химических и физических исследований, проводимых в большом числе стран. Открытие, сделанное Менделеевым, дало мощный толчок к дальнейшему развитию физики и химии во всех странах; большие и малые народы выдвинули своих ученых, которые внесли свой вклад в разработку периодического закона; Россия, Польша и Финляндия, Германия и Чехословакия, Италия и Швейцария, Франция и Бельгия, Англия и Дания, Австрия и Югославия, США и Швеция и другие страны участвовали в истории этого подлинно международного по своему значению открытия, совершенного великим русским химиком. Подобное содружество ученых разных национальностей в разработке одного из величайших открытий естествознания всех эпох свидетельствует о том, какое поистине огромное значение имеет для научного прогресса принцип интернационализма в науке, предполагающий тесное научное содружество и общение между учеными всех стран и народов. За этот интернационализм в науке горячо ратовал и сам Менделеев, неоднократно выступавший как против грубого шовинизма, попирающего заслуги ученых других стран и народов, так и против нигилистического отношения к заслугам ученых своей страны, своего народа. Здесь у Менделеева ярко сочеталось высокое чувство патриотизма со столь же благородным интернационализмом в науке. Истинный ученый правильно оценивает заслуги ученых не только своей страны, но и других стран мира, и вместе с тем защищает от посягательств со стороны всякого рода шовинистов и националистов то, что сделано его соотечественниками, то, что представляет их долю, их вклад в общую сокровищницу мировой науки. Таким ученым и был Менделеев.

5. Нерешенные вопросы периодической системы и задачи науки.

Заветы Д. И. Менделеева будущим поколениям ученых

К 1907 г. обстановка в химии и физике далеко еще не прояснилась. «Новейшая революция в естествознании» была в самом разгаре; старые, метафизические представления об атомах и элементах, равно как и вся старая химико-механическая трактовка основного объекта химии — химических элементов — были уже основательно подорваны в результате великих физических открытий,

совершенных в 90-х годах XIX в. Одновременно с прогрессивным развитием физики усиливался и ее кризис, усиливались попытки истолковать новые физические открытия в духе идеализма и агностицизма, в духе отказа от материализма в естествознании. Махисты, энергетика и другие «физические» идеалисты пытались подорвать доверие не только к таким материалистическим положениям, как учение о строении материи из атомов и молекул, как признание массы за объективное физическое свойство, присущее материи, но и к периодическому закону, как объективному закону природы, которым подчиняются сами атомы и который выражает зависимость их свойств от их массы. Такого рода нападки со стороны некоторых «физических» идеалистов, в том числе и энергетика В. Оствальда, на периодический закон облегчались тем, что в первое десятилетие XX в. еще не выяснилась связь между этим законом и тремя великими открытиями в физике 90-х годов XIX в.: рентгеновских лучей, радиоактивности и электрона. Казалось бы, что в развитии учения о веществе образовались две совершенно независимые линии: одна — прежняя, идущая от открытого в 1869 г. периодического закона; вторая — новая, начавшаяся в 1895—1897 годах и идущая от названных выше трех физических открытий. Никаких точек соприкосновения между обеими линиями к 1907 г. еще не было обнаружено. Напротив, казалось, что между данными о радиоактивных элементах и периодическим законом существует полный разрыв: число «элементов», полученных в процессе радиоактивного распада U, Th и Ac, во много раз превысило число свободных мест от Pb до U. Поэтому исходное положение Менделеева о том, что каждому элементу должно соответствовать определенное место в периодической системе, а на каждое место может встать лишь один элемент, казалось бы, пришло в противоречие с данными радиоактивности. Но уже в самом начале XX в. появились первые намеки на возможность преодоления указанного выше разрыва между двумя линиями развития в физике и химии. Так, например, в 1904 г. возникла первая, далеко еще не совершенная, электронная модель атома (Дж. Дж. Томсон, Англия); в ее основу был положен принцип слоистого распределения электронов в атоме, связывающий модель атома с распределением элементов по периодам в их общей системе. В 1906 г. Болтвуд (Англия) обнаружил полное химическое тождество у двух радиоактивных элементов (тория и иония), из которых один принадлежал к ряду тория, а другой (ионий) — к ряду урана. Еще раньше было обнаружено химическое тождество трех эмана-

ций, получаемых из Ra, Th и Ac. Это были первые шаги к открытию явления изотопии, в частности, к тому, чтобы члены различных радиоактивных рядов рассматривать не как отдельные, самостоятельные элементы, но лишь как разновидности 12 элементов, занимающих места в конце периодической системы от Pb до U.

В такой обстановке Менделеев высказал нечто вроде научной программы для тех ученых, которые будут после него работать над периодическим законом. Это были своего рода заветы великого ученого будущим поколениям научных деятелей, задачи, решить которые он им завещал.

а) Первая задача касалась *поисков физической причины периодического закона*. Менделеев указывал, что решение этой задачи он оставляет будущим молодым научным силам. Хотя Менделеев относился к идее сложности и превращаемости элементов критически, тем не менее он указал, что причина периодичности элементов, возможно, будет найдена и понята в случае, если удастся обнаружить превращаемость элементов. Он считал, что причина периодичности, по всей вероятности, кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц. Эту внутреннюю механику микрочастиц материи Менделеев представлял по аналогии с небесной механикой, уподобляя атомные системы системам космических тел. Объяснить периодический закон — значило, по Менделееву, объяснить причину закона кратных отношений, различия элементов и изменения их валентности («атомности») и в то же время понять, что такое масса и тяготение.

б) Вторая задача касалась *устранения так называемых аномалий в периодической системе*. С этой целью необходимы были определения атомных весов тех элементов, которые обуславливали отклонения от принципа расположения элементов в системе в порядке возрастания атомных весов. Как уже отмечалось выше, такие аномалии составляли Co и Ni, Te и J, а также Ag и K. Более точные определения атомных весов Co, J и Ag должны были, по мнению Менделеева, устранить эти аномалии. Иногда же он предполагал наличие примеси более тяжелого элемента (возможно, экателлура) в Te. Так или иначе Менделеев привлекал внимание ученых к тому, чтобы устранить в этом пункте несогласованность эмпирических данных с периодическим законом.

в) Третья задача касалась *нахождения места в периодической системе для редкоземельных элементов*. Если придерживаться взгляда, что 8, 9 и 10-й ряды в периодической системе пред-

ставляют собою полное повторение 4, 5 и 6-го рядов, то обнаружится следующая несогласованность фактических сведений о редкоземельных элементах с периодическим законом: для некоторых из этих элементов с составом окислов R_2O_3 нет места в III группе периодической системы. Менделеев указывал, что тут его личное мнение еще ни на чем не остановилось и что тут он видит одну из труднейших задач, предъявляемых периодической законностью.

г) Четвертая задача касалась *изучения радиоактивных элементов*. Указывая на открытие, кроме радия, двух других радиоактивных элементов — полония и актиния, Менделеев пока не включал их в периодическую систему, поскольку сведения химического характера о радиоактивных элементах были еще не полны. Считая открытие радиоактивности одним из блистательнейших, но в то же время и одним из наиболее загадочных открытий конца XIX—начала XX вв., Менделеев высказывает мысль, что его разработка будет немало содействовать дальнейшему реальному выяснению коренных проблем физики. Тем самым Менделеев привлекает внимание молодых исследователей к этой новой и очень важной области науки.

д) Пятая задача касалась *изучения урана*. В связи с тем, что уран обладал наивысшей из известных в то время концентраций массы весового вещества в неделимую массу атома, а также, что с ураном были связаны два важнейших открытия в физике и химии того времени — инертных газов (особенно гелия) и радиоактивности, Менделеев привлекал особое внимание ученых к урану. Убежденный в том, что исследование урана поведет еще ко многим новым открытиям, Менделеев смело рекомендовал тем, кто ищет предметов для новых исследований, особо тщательно заниматься урановыми соединениями. Вместе с тем Менделеев ставил задачу выяснить причину обрыва периодической системы элементов на уране.

е) Шестая задача касалась *выяснения роли массы в объяснении химических явлений*. Всем направлением своих трудов, касавшихся периодического закона, от первых статей 1869—1871 гг. до последнего издания «Основ химии» Менделеев отстаивал ту мысль, что химическое притяжение, как и всякое другое, отчасти обусловлено и массой; он решительно отвергал предположение о том, будто химические силы никак не зависят от массы. И хотя в явном виде он не завещал своим преемникам постараться доказать это положение в будущем, тем не менее такой завет фактически вытекал из его последних работ, касавшихся периодического закона.

Таковы были наиболее существенные задачи, которые Менделеев поставил перед будущими поколениями ученых в части периодического закона. Из дальнейшего станет ясно, что все они представляют собою не разные, обособленные вопросы, а единый комплекс внутренне связанных между собою проблем современной физики и химии.

6. Первые триумфы периодического закона после смерти Д. И. Менделеева (1907—1913 гг.)

Уже в первые годы после смерти Менделеева (1907 г.) физика и химия далеко продвинулись вперед в своем развитии. Все перечисленные выше задачи, которые Менделеев поставил перед своими преемниками в деле разработки периодического закона, были решены одна за другой. Важно то, что все их решения неизменно приводили ко все новым подтверждениям периодического закона, к дальнейшему совершенствованию и обогащению построенной на его основе периодической системы элементов. Развитие физики и химии за последние 50 лет принесло целый ряд новых триумфов периодическому закону; этот закон блестяще выдержал все, даже самые трудные, испытания, которым его подвергла новейшая революция в физике.

Первой вехой на пути поступательного развития учения о веществе, о химических элементах и их периодическом законе была целая группа взаимосвязанных физических открытий, сделанных в 1913 г., когда были разработаны основы атомной физики.

Здесь следует назвать прежде всего четыре открытия, благодаря которым слились воедино обе, ранее разобщенные линии развития в учении о веществе. Это произошло потому, что, с одной стороны, периодический закон был обогащен экспериментальными данными, полученными в ходе дальнейшей разработки таких открытий, как открытие рентгеновских лучей, радиоактивности и электрона, а с другой стороны, сами эти эмпирические данные получили теоретическое объяснение и обобщение на основе периодического закона. Такое взаимное оплодотворение стало исходным пунктом для новых открытий в атомной физике, которые в быстром темпе следовали одно за другим после 1913 г.

Указанными открытиями были следующие:

а) Открытие *Мозели* (Англия) закономерности в характеристических линиях *рентгеновских спектров у элементов*, расположен-

ных по периодической системе элементов; из этих данных непосредственно выводилось значение порядкового числа элемента, т. е. порядковый номер N его «места» в системе. Благодаря этому открытию периодическая система обогатилась новой, чрезвычайно важной физической характеристикой элементов, которая, будучи фундаментальной, давала ключ к проникновению науки в глубь атома и к объяснению причины периодического закона. Тем самым это открытие подготовляло решение первой из задач, оставленных Менделеевым.

Выведение атомных чисел непосредственным путем из совершенно точных экспериментальных данных позволило, во-первых, определить общее число всех элементов в системе (от $H=1$ до $U=92$) и, следовательно, общее число еще не открытых элементов; во-вторых, определить последовательность в расположении элементов, причем оказалось, что $J=53$ должен следовать за $Te=52$, $Ni=28$ за $Co=27$, $K=19$ за $Ar=18$; тем самым экспериментально подтверждалась правильность того порядка следования указанных элементов друг за другом, какой был установлен самим Менделеевым; благодаря этому наполовину решалась вторая задача, поставленная Менделеевым; в-третьих, открытие Мозели позволило определить число членов семейства редкоземельных элементов (от $La=57$ до $Lu=71$), причем было обнаружено отсутствие лишь одного редкоземельного элемента 61 и следующего за Lu элемента 72, а также позволило выяснить порядок их следования один за другим, который полностью совпал с тем, какой был изложен в доп. к изд. 8 «Основ химии» (за вычетом Lu , открытого в 1907 г., и Dy , атомный вес которого не был еще точно известен в 1905 г.); тем самым наполовину решалась и третья задача, поставленная Менделеевым.

б) Открытие *Казимиром Фаянсом* (уроженцем Польши), *Содди* и *Ресселем* (Англия) основного закона *радиоактивных превращений* — закона *сдвига*, согласно которому при радиоактивных излучениях исходные элементы сдвигаются либо на одно место направо по периодической системе (при бета-распаде), либо на два места налево (при альфа-распаде). Этот закон был подтвержден на практике благодаря открытию в 1918 г. протактиния, существование которого и его радиоактивные свойства были предсказаны на основании закона сдвига.

в) Открытие явления *изотопии*, состоящего в том, что атомы, попадающие на одно «место» в системе (т. е. одинаковоместные),

представляют один и тот же элемент, но могут различаться по массе и радиоактивным свойствам. Открытие такого явления у нерадиоактивных элементов (у неона) *Астоном* (Англия) дало возможность *Содди* сформулировать общее понятие «изотопы» (что значит «одинаковоместные»).

г) На основании теоретического синтеза предыдущих открытий была выдвинута *Ван-ден-Брук* (Голландия) и *Мозели* идея о численном равенстве положительного заряда (Z) атомного ядра, а значит, и числа электронов в оболочке нейтрального атома порядковому номеру (N) элемента. В 1920 г. *Резерфорд* и *Чадвик* (Англия) экспериментально измерили заряд ядра и подтвердили его равенство порядковому номеру.

Наконец, в 1913 г. *Нильс Бор* (Дания) предложил электронную модель атома, которая теоретически обобщала все предыдущие открытия и, опираясь на квантовую теорию, преодолевала те трудности, с которыми встретилась первоначальная планетарная модель Резерфорда, выдвинутая в 1911 г.

Как в фокусе, все эти открытия концентрировались вокруг одного из важнейших понятий, введенных Менделеевым, — понятия «места» элемента в системе. Самый глубокий смысл сделанных открытий состоял именно в том, что это понятие последовательно было применено сначала в целях исследования рентгеновских спектров элементов (*Мозели* прямо поставил перед собой задачу — исследовать эти спектры в связи с положением, или «местом», элементов в периодической системе), затем — при выведении закона сдвига и при объяснении явления изотопии и, наконец, при создании электронной модели атома. Вот почему все вновь возникшие понятия, обобщавшие названные открытия, сводились в своей основе к указанию на ту или иную сторону «места» элемента в системе, с которой связано было данное открытие: порядковый номер (N) означал прямо номер места элемента в системе; закон сдвига означал прямо сдвиг элемента с места на место по системе; изотопия означала попадание различных разновидностей данного элемента на одно и то же место в системе; наконец, величина заряда ядра (Z) явилась физической индексацией места элемента в системе согласно присущему всем атомам данного элемента, численно одинаковому у них у всех свойству — заряду ядра.

Из открытий 1913 г. вытекала новая формулировка периодического закона, которая гласила: *физические и химические свойства элементов и их соединений находятся в периодической зави-*

симости от заряда атомного ядра, численно равного порядковому номеру элемента. Атомный вес оказывался сложной функцией от заряда ядра. Из тех же открытий вытекало и новое определение элемента. В 1916 г. *Панет* (Германия) предложил считать элементом вид атомов, ядра которых имеют одинаковый заряд Z . В 1923 г. Международная комиссия по атомным весам предложила принимать за определяющий признак элемента его порядковый номер N . Оба определения по сути дела совпадали: они исходили из физических признаков элемента, указывающих его «место» в периодической системе. Новое определение элемента, основанное на раскрытии строения атома, подтвердило предвидение, высказанное Менделеевым еще в 1871 г., о том, что в будущем, когда выяснится причина периодичности изменения свойств простых веществ, можно ожидать и теоретического определения самих элементов. Аналогичным образом открытие закона сдвига подтвердило и другое предвидение Менделеева, высказанное им в 1898 г. о том, что сущность периодического закона должна будет раскрыться, если удастся установить факт взаимопревращаемости элементов.

7. Периодический закон и дальнейшее развитие физики атомной оболочки (1914—1931 гг.)

Открытия 1913 г. обнаружили глубокую взаимную связь между периодическим законом, с одной стороны, и новой физикой, возникшей на рубеже XIX и XX вв. в результате новейшей революции в естествознании, — с другой. Благодаря этому раскрылась связь между названным законом и тремя открытиями в физике 90-х годов XIX в., которыми началась революция в естествознании и которые определили собой ее дальнейшее развитие: рентгеновских лучей, радиоактивности и электрона. В итоге этих открытий физики сумели проникнуть одновременно и в область атомной оболочки и в область атомного ядра, т. е. в обе внутренние сферы, из которых образован атом, прежде считавшийся первичным, простым и неделимым кусочком материи. Открытия 1913 г. показали, что периодический закон имеет прямое отношение к обеим внутренним сферам атома: и к его оболочке и к его ядру. В дальнейшем изучение каждой сферы атома несколько обособилось: сначала (до конца 20-х гг. XX в.) по преимуществу исследовалась атомная оболочка, а затем (с 1932 г.) центр внимания физиков был перенесен на атомное ядро. В соответствии с этим и периодический закон разраба-

ывался сначала как закон атомной оболочки, а затем и как закон атомного ядра.

После 1913 г. физика атомной оболочки прошла несколько этапов последовательного углубления в изучаемый объект и все более полного познания его закономерностей.

а) Первым этапом была разработка *электронной модели атома*. Первоначальная модель *Бора* (1913 г.) опиралась на одно квантовое число, получившее впоследствии название главного. Это число характеризовало электроны какого-либо одного слоя оболочки. В 1915—1916 гг. *Зоммерфельд* (Германия) развил эту модель, введя второе квантовое число, названное побочным. Благодаря этому была найдена характеристика для подгрупп электронов, входящих в данный слой атомной оболочки.

Одновременно с этим в 1916 г. *Льюис* (США), а позднее *Лэнгмюр* (США) и *Коссель* (Германия) предложили два различных варианта статической модели атома для объяснения химической валентности и образования химической связи между атомами. Обе модели исходили из учета особенностей периодической системы элементов (наличия в ней 0-й группы) и из признания того, что все атомы имеют тенденцию принимать конфигурацию инертного газа путем отдачи своих наружных электронов или же пополнения своей электронной оболочки. Статические модели валентности имели известное значение для химии. В области же физики продолжалась усиленная разработка планетарной модели атома, основанной на признании движения электронов вокруг центрального тела — атомного ядра. Тем самым подтверждалось еще одно предвидение Менделеева о том, что объяснение периодического закона следует искать в области динамических, но не статических представлений.

б) Вторым этапом была дальнейшая разработка модели атома *Бором* (Дания), а также *Рождественским* (Россия) и другими физиками на основании анализа *оптических спектров* и *периодической системы элементов*. Было введено представление об ограничении числа мест электронов в различных группах (слоях) и подгруппах, благодаря чему удалось найти ключ к последовательному построению моделей атомов различных элементов в порядке их расположения в периодической системе. С этого момента «место» элемента в периодической системе стало мысленно связываться и сопоставляться с «местом» последнего Z -го электрона, вступающего в оболочку атома Z , содержащую уже $Z - 1$ электронов. К 1921 г. электронная модель атома была разработана уже настолько, что

на ее основе Бор смог объяснить особенности и порядок размещения редкоземельных элементов (лантаноидов) в периодической системе: члены этого семейства образуются путем достройки более глубокого (третьего от поверхности) слоя атома (так называемой 4f-подгруппы электронов); благодаря этому они образуют особую часть периодической системы, которую Бор заключил во внутреннюю рамку. Так оправдалась основная идея Браунера о том, что редкоземельные элементы составляют особую «интерпериодическую» группу в общей системе элементов. В итоге нахождения для лантаноидов «места» в системе было выполнено третье завещание Менделеева.

В 1921 г. на основании периодической системы элементов, истолкованной с позиций квантовой и электронной теорий, Бор предсказал, что неизвестный элемент 72 должен быть аналогом циркония, как на это указывал Менделеев еще в 1869 г., но не редкоземельных элементов, как это утверждали химики-аналитики во главе с *Урбэном* (Франция). Поэтому искать его следовало не среди лантаноидов, а среди соединений циркона. В 1923 г., следуя указаниям, сделанным на основании теории, *Хэвеш* (Венгрия) и *Костер* (Голландия) обнаружили в норвежской цирконовой руде новый элемент 72, названный гафнием. Тем самым на практике была подтверждена правильность квантово-электронного истолкования периодической системы элементов.

в) Третьим этапом было установление *двух новых квантовых чисел и принципа Паули*. В 1925 г. были введены: 1) магнитное число, которое было обосновано *Ланде* (Германия), после того как еще *Зоммерфельд* чисто формальным путем ввел представление о третьем квантовом числе, и 2) спин, представление о котором развили *Уленбек* и *Гюудсмит* (Голландия), исходя из идеи о вращающемся электроны. В том же 1925 г. *Паули* (Швейцария) формулирует известный принцип, гласящий, что в атоме не может существовать двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Этот принцип, как показал *Вавилов* (СССР), имел в качестве своего основного источника периодический закон. Принцип Паули позволил объяснить введенное уже раньше (в качестве постулата) положение об ограничении числа мест электронов в подгруппах и группах в атомной оболочке. Признание, что в атоме каждое дозволенное теорией состояние (или «положение» в оболочке) может быть занято только одним электроном, дало возможность физически объяснить установленный еще Менделеевым факт, что

на каждое «место» в системе может стать только один элемент и что, обратно, каждому элементу соответствует лишь одно «место» в системе. Однозначность связи между элементами и его «местом» в системе получила следующее истолкование в принципе Паули: каждое «положение» электрона в оболочке может быть занято только одним электроном и каждый электрон может находиться в данный момент лишь в одном определенном квантовом состоянии, т. е. занимать лишь одно «положение» в оболочке. Следовательно, согласно принципу Паули, набор четырех квантовых чисел однозначно определяет «положение» электрона в оболочке.

Принцип Паули позволил более точно, чем это допускала модель Бора 1921 года, представить последовательность построения атомов различных элементов в порядке их расположения по периодической системе (т. е. последовательность заполнения электронных групп и подгрупп); при этом подтвердилось предположение, выдвинутое в 1924 г. *Стонером* (Англия), относительно того, в какой последовательности происходит достройка незаконченного слоя (группы).

г) Четвертым этапом явилось истолкование модели атома и самой периодической зависимости свойств элементов на основе *квантовой механики*, созданной в 1924—1928 гг. *де-Бройлем* (Франция), *Шрёдингером* и *Гейзенбергом* (Германия), *Дираком* (Англия) и другими учеными. Квантовая механика, изучающая специфические закономерности движения микрочастиц (например, электронов), позволила раскрыть внутреннюю «механику» (внутреннюю закономерность) движения электронов, образующих атомную оболочку, и тем самым объяснить значительно полнее и точнее периодический закон. Тем самым выполнялось завещание Менделеева в той его части, что объяснение причины периодического закона следует искать в основных началах внутренней механики атомов и частиц. Но, разумеется, Менделеев не мог знать и даже предполагать, насколько глубоко, качественно будет отлична эта атомная механика от обычной механики макротел.

Так выполнялись заветы Менделеева в ходе развития физики атомной оболочки. Следует отметить, что в это же время (в 1925 г.) был открыт предсказанный Менделеевым элемент 75 (рений) *Ноддаком* и *Таке* (Германия), чешскими учеными *Гейровским* и *Долейжеком* при участии английских ученых *Друса* и *Лоринга*. Открытие рения тесно связано с геохимической трактовкой «места» элемента в системе, так как его поиски проводились, исходя из

учета теоретически предложенных геохимических отношений неизвестного элемента с его «соседями» по периодической системе элементов.

8. Периодический закон и дальнейшее развитие физики атомного ядра (1932—1958 гг.)

Открытие атомного ядра (1911 г.), открытие протона в качестве составной части всех атомных ядер и первое искусственное превращение элементов (1919 г.) были осуществлены *Резерфордом* (Англия). С тех пор развитие ядерной физики шло по трем направлениям: 1) изучение естественной радиоактивности, которое продвинулось вперед особенно после открытия закона сдвига, 2) изучение явления изотопии и 3) искусственное осуществление ядерных реакций. Важное значение имела гипотеза нейтрино, выдвинутая в 1931 г. *Паули* (Швейцария), с целью объяснения энергетического эффекта, происходящего при бета-распаде. Постепенное количественное накопление фактического материала по всем этим трем направлениям вызвало в 1932—1958 гг. ряд выдающихся открытий, которые совершили переворот в ядерной физике и дали мощный толчок для развития данной области физики, а в связи с нею и всего учения о периодическом законе.

Во второй трети XX в. все три направления в ядерной физике, до тех пор более или менее разобщенные, слились воедино. Всё убыстряющееся развитие этой области физики свидетельствовало о том, насколько прозорливо было завещание Менделеева, которое призывало ученых изучать явление радиоактивности и радиоактивные элементы.

а) Среди открытий ядерной физики, сделанных за последние 25 с лишним лет, на первое место следует поставить открытие *нейтрона* («элементарной» частицы с массой, близкой к массе протона, но не имеющей электрического заряда). Это открытие было сделано *Чадвиком* (Англия) в 1932 г. Ему предшествовало открытие и изучение супругами *Жолио-Кюри* (Франция) и др. так называемого бериллиевого излучения. Открытие нейтрона сыграло решающую роль в развитии ядерной физики как в ее экспериментальной, так и в теоретической части. Нейтрон стал одним из важнейших средств прямого воздействия на атомные ядра с целью искусственного вызывания ядерных реакций. Вместе с тем представление о нейтроне дало возможность *Амбарцумяну, Гапону и Иваненко* (СССР)

в 1932 г. выдвинуть гипотезу о составе всех атомных ядер из тяжелых частиц — протонов и нейтронов. Согласно этой модели, число протонов само по себе определяет заряд ядра и порядковый номер, т. е. признак элемента, а в сочетании с числом нейтронов — массовое число, т. е. признак изотопа, как разновидности элемента. Свойства ядра и его устойчивость определяются, таким образом, сочетанием двух его свойств: массы и заряда. Экспериментальным подтверждением гипотезы о протоно-нейтронном составе атомных ядер было открытие в 1942—1945 гг. *Ждановым* (СССР) полного расщепления атомного ядра под действием космических лучей с выделением всех Z протонов, содержавшихся в исходном ядре.

Дальнейшим развитием названной гипотезы была разработка вопроса о характере внутриядерных сил *Таммом* и *Иваненко* (СССР) в 1934 г., предсказание на этой основе тяжелого электрона в 1935 г. *Юкавой* (Япония) и его открытие в 1937 г. *Блэккетом* (Англия). С тех пор открыта уже целая серия мезонов.

б) Другим открытием, сделанным в том же 1932 г., было открытие тяжелой воды *Уошберном* и выделение дейтерия *Юри* (США). Сам факт разделения двух изотопов H путем электролиза, т. е. физико-химическим путем, доказывал, что между изотопами одного и того же элемента существуют не только физические, но и химические различия. А так как два изотопа H различаются только массой (поскольку заряд ядра у них одинаковый), то отсюда следовал вывод, что химические различия обусловлены не только зарядом ядра, но и его массой. Тем самым оправдывалась мысль Менделеева, что химическое притяжение отчасти обусловлено и массой. Позднее были открыты химические различия у изотопов других легких элементов, хотя и не столь заметные, как у изотопов H .

в) Третьим выдающимся открытием из той же серии открытий, совершивших переворот в ядерной физике, было открытие *искусственной радиоактивности*, сделанное в 1934 г. *Ирэн* и *Фредериком Жолио-Кюри* (Франция). Такого рода радиоактивность была обнаружена у легких элементов; она носила исключительно характер бета-распада, т. е. состояла в том, что из ядра выбрасывались легкие частицы, изменявшие заряд ядра на 1, но заметно не изменявшие массу ядра. Было обнаружено, что могут выбрасываться не только электроны, но и позитроны, открытые в 1933 г. в космических лучах. При этом оказалось, что масса ядра играет роль своего рода регулятора в отношении его заряда: при данной массе устойчивым может быть заряд не любого значения, а лишь строго определенного зна-

чения, лежащего в известных границах. Если заряд выходит за эти границы в ту или иную сторону, то ядро становится неустойчивым, радиоактивным. Путем выбрасывания электрона (при слишком малом заряде) или позитрона (при слишком большом заряде) ядро увеличивает или уменьшает свой заряд на 1 и тем самым приводит его в соответствие со своей массой. При этом происходит сдвиг элемента на одно место направо или налево по периодической системе согласно закону сдвига. Это открытие в еще большей степени, чем все предшествующие, доказало фундаментальное значение массы для характеристики атомного ядра и ее определяющую роль по отношению к заряду. Вместе с тем это открытие доказало, что искать причину периодического закона надо было действительно в превращаемости элементов. Отныне все элементы (а не только самые тяжелые, обладающие естественной радиоактивностью) оказались связаны взаимными переходами, соответственно их расположению по периодической системе, и выступили как своеобразные ступени развития вещества в неорганической природе.

Позднее, в 1937—1938 гг. было открыто явление K -захвата, т. е. захвата ядром одного электрона из близлежащего к ядру K -слоя электронов. Этот захват по своему результату равнозначен излучению одного позитрона, следовательно, сдвигу элемента на одно место влево по периодической системе. K -захват был обнаружен, в частности, у K^{40} , который в результате K -захвата превращается в Ar^{40} . Благодаря этому получила объяснение одна из прежних «аномалий» периодической системы: аргон тяжелее калия потому, что его преобладающий изотоп Ar^{40} оказывался бывшим калием, претерпевшим K -захват. Тем самым еще более глубоко было выполнено завещание Менделеева, касавшееся объяснения так называемых «аномалий» периодической системы.

г) Четвертым открытием было открытие в 1935 г. Курчатовым и его сотрудниками (СССР) ядерной изомерии у искусственно радиоактивных элементов. Это открытие свидетельствовало о существовании более тонких различий у атомов, чем те, которые были известны ранее: элементы (виды атома) различались по числу протонов; изотопы одного и того же элемента (разновидности атомов) различались при данном числе протонов по числу нейтронов; ядерные изомеры одного и того же изотопа (модификации атомов) различались лишь по характеру взаимосвязей между одним и тем же числом протонов и нейтронов и, соответственно, по общему запасу внутренней энергии.

д) Пятым открытием, положившим начало новому бурному подъему ядерной физики, явилось открытие *деления ядра урана*. Это открытие было сделано в 1939 г. *Ганом* и *Штрассманом* (Германия). Ему предшествовали работы *Ферми* (Италия) по облучению ядер урана медленными нейтронами, начатые в 1934 г. с целью получения транс-уранов, а также открытие *Ирэн Жолио-Кюри* лантана среди продуктов этой ядерной реакции. Образование из урана, стоящего в конце периодической системы, более легких элементов — лантана, бария и других, стоящих в ее середине, свидетельствовало о таком «сдвиге» по системе, который мог означать лишь раскол исходного ядра на две части. Таким образом, и здесь сущность происходящей, ядерной реакции была раскрыта с помощью периодического закона.

Открытие деления ядра дало толчок теоретическим и экспериментальным исследованиям в области ядерной физики. В 1939 г. *Я. И. Френкель* (СССР) выдвинул первую («капельную») теорию деления ядра. В 1940 г. *Петржак* и *Флеров* (СССР) открыли явление естественного (спонтанного) деления ядра урана. В связи с изучением деления тяжелых ядер был изучен вопрос о границах периодической системы элементов и о причине ее обрыва (в естественных условиях) на уране. Способность к делению ядер урана (как наиболее тяжелого из всех существующих в природных условиях на Земле элементов), а также ядер тория выдвинула эти элементы, особенно уран, в число наиболее важных с точки зрения ядерной физики элементов, привлекающих к себе наибольшее внимание атомных физиков. Благодаря этому на деле реализовалось завещание Менделеева, призывавшее ученых изучать уран, как элемент, обладающий рядом замечательных особенностей, исследование которых сулило повести ко многим новым открытиям.

Одним из результатов изучения деления ядра урана было обнаружение, что конечным продуктом вторичных бета-превращений осколков этого деления является образование изотопа теллура Te^{128} . Можно предположить, что в этом кроется причина другой «аномалии» периодической системы, которая причинила много беспокойств Менделееву, поскольку в системе более тяжелый теллур оказывался впереди более легкого иода. Указывая на возможное происхождение изотопа Te^{128} , образовавшегося в результате спонтанного деления урана, ядерная физика тем самым более глубоко выполняет и второе завещание Менделеева, касающееся изучения соотношения атомных весов Te и J .

Рассмотрение открытия ядерной физики, а также другие ее открытия, равно как и вся современная атомная физика, послужили более широкой основой для дальнейшей разработки периодического закона, для дальнейшего обогащения и углубления периодической системы элементов и связанного с нею общего учения о веществе.

9. Современное состояние периодической системы элементов

При описании истории открытия и дальнейшей разработки периодического закона Менделеева были выделены три круга вопросов, характеризующих различные стороны подготовки этого открытия и его дальнейшей разработки; те же три круга вопросов выделяются и при анализе современного состояния периодической системы.

а) И з у ч е н и е о б щ и х с в о й с т в и э в о л ю ц и и в е щ е с т в а. Общей особенностью современной атомной физики является выдвигание массы в первый ряд фундаментальных физических свойств вещества, которые определяют другие физические и даже, отчасти, химические свойства частиц материи. До 1924 г., согласно атомной модели Бора, роль определяющего свойства монополюс отводилась электрическому заряду. Но уже квантовая механика заставила несколько пересмотреть такой односторонний взгляд на роль массы и заряда, ибо, как на это обратил внимание *Щукарев* (СССР), во все основные уравнения квантовой механики входит масса в качестве фундаментального свойства частиц. В еще большей степени роль массы в качестве фундаментального свойства частиц обнаружилась в результате открытий 1932—1939 гг., сделанных в области ядерной физики. Если ядерный заряд есть определяющий признак химического элемента, то масса выступает как свойство ядра, определяющее не только границы устойчивости ядерного заряда, но и границы его существования вообще. С этим связана современная, более глубокая трактовка самих химических элементов и их периодического закона. Изучение обоих фундаментальных свойств ядра — массы и заряда — в их взаимной связи наметило пути к дальнейшему изучению закономерностей атомных ядер, их строения, их устойчивости и распределения в природе — на Земле и во вселенной. С этим связаны многочисленные попытки создать систему атомных ядер, связанную с периодической системой элементов; такие попытки сделаны *Щукаревым*, *Селиновым*,

Знойко (СССР), *Сиборгом* (США) и другими физиками. Большой интерес представляют исследования *Щукарева*, касающиеся закономерностей в изменении атомных весов элементов. За последнее время в СССР сделаны первые попытки классификации «элементарных» частиц по их массе, как наиболее общему и фундаментальному их свойству. Эти попытки прямо связываются с основной идеей Менделеева, что масса есть определяющее свойство частиц материи.

Что касается свойств химических соединений (молекул), то важную роль сыграло открытие комбинационного рассеяния света, сделанное *Раманом* (Индия) и одновременно *Мандельштамом* и *Ландсбергом* (СССР).

Дальнейшее изучение свойств простых веществ и химических соединений показало подчинение периодическому закону многих свойств веществ, например радиусов ионов, потенциалов ионизации, энтропии химических соединений и свободных элементов в твердом состоянии и других. Общую классификацию химических соединений на основе периодической системы элементов разрабатывали *Гримм* (Германия), *Шемякин* (СССР) и др. Особенно важным явилось распространение периодического закона на более сложные химические объекты, подчиненность которых периодическому закону признавал сам Менделеев. Например, это касается химии комплексных соединений, в которой со времен *Вернера* (Швейцария) и *Чугаева* (Россия) развивалась основная идея Менделеева о центральном атоме в этих соединениях, что дало возможность рассматривать комплексные соединения с точки зрения периодического закона. За последние годы *Гринберг* (СССР) показал зависимость между способностью к комплексообразованию и «местом» элемента в периодической системе. Другую идею Менделеева о зависимости между способностью элемента давать металлоорганические соединения и его «местом» в системе всесторонне и глубоко разработал *Несмеянов* со своей школой (СССР); при этом были изучены не только металлоорганические соединения по группам периодической системы, но и вообще элементоорганические соединения, как это делал и сам Менделеев.

Большой интерес представляет попытка *Баландина* и *Рогинского* с сотрудниками (СССР) связать активность катализатора с «местом» образующих его элементов в периодической системе и аналогичная попытка *Агеева* (СССР) в отношении металлов, входящих в качестве компонентов в ту или иную поликомпонентную систему (сплав) и оказывающих влияние на свойства всей системы.

Немалое значение для изучения истории Земли и ее коры имело применение периодического закона к геохимии Вернадским, Ферсманом (СССР), Гольдшмидтом (Норвегия) и другими. Такая разработка прежде всего предполагала выделение и исследование в периодической системе так называемых «полей-блоков» элементов, а также диагонального направления, связывающего элементы, расположенные в разных группах и рядах системы наискосок (слева сверху — направо вниз). Благодаря этому периодическая система получала геохимическое истолкование и давала возможность исследовать законы совместного выделения элементов в ходе исторического развития земной коры и их совместного присутствия в природе. Распространение такого подхода на химический состав минеральных тел, образовавшихся вне сферы Земли (метеориты), открывало возможность разрабатывать химию макрокосмоса, рассматривая геохимию как ее составную часть. Тем самым периодический закон давал в руки исследователей руководящую нить для выработки широкого исторического взгляда на эволюцию вещества во всей вселенной.

Такую же нить периодический закон давал не только в отношении уже остывших сложных минеральных образований, но и в отношении эволюции горячих звезд. Решая вопрос об источнике внутризвездной энергии, Бёте (Германия) в 1939 г. показал, что суммарным результатом замкнутого цикла взаимных превращений легких элементов, начинающегося с воздействия протона (ядра H) на ядро углерода C^{12} , является образование ядра He из четырех ядер H с выделением двух позитронов и огромной энергии. Как самый «цикл Бёте», так и его итоговый результат представляют не что иное, как ряд взаимокompенсирующих сдвигов элементов по периодической системе, дающих в результате один сдвиг с первого места системы (H) на ее второе место (He).

Таким образом, периодический закон охватывает собою в той или иной степени всю область «неживой» природы — от мельчайших доныне известных «элементарных» частиц материи, атомных ядер, атомов, ионов и молекул, до гигантских небесных тел (звезд и планет). Он выступает как общий закон *развития* вещества в природе, пронизывающий собою все соответствующие отрасли современного естествознания от атомной физики до геохимии и космогонии. Периодическая система элементов в ее современном понимании служит отражением и обобщенным выражением развития вещества как в микро-, так и в макрокосмосе.

Вместе с тем периодическая система элементов отражает собою *единство* мира, заключенное в его материальности. Такое единство проявляется в общности свойств, состава и строения дискретных тел в пределах каждой ступени развития материи от мельчайших частиц до космических тел, в общности закономерностей, которым они подчиняются; среди таких общих закономерностей наряду с принципами сохранения следует в первую очередь назвать периодический закон. Единство мира, подчинение его объектов, стоящих на различных ступенях усложнения материи, общему закону не означает их тождества, как это предполагалось раньше, когда мир атомов рассматривался как миниатюрная копия мира небесных тел со свойственными ему законами макромеханики. Ныне единство мира и его строения понимается так, что при всей общности его законов существуют глубокие качественные различия между специфическими законами движения микрочастиц, которые изучаются квантовой механикой и ядерной физикой, и законами движения макротел, которые отражает механика Ньютона.

Сорок лет тому назад В. И. Ленин, отмечая «I принцип развития» и «II принцип единства», писал: «Кроме того всеобщий принцип развития надо соединить, связать, совместить с всеобщим принципом *единства мира*, природы, движения, материи etc.» (Философские тетради, 1947, стр. 239). Такое именно соединение, связывание, совмещение обоих принципов представляют собою периодический закон и периодическая система элементов в их современном понимании.

Изучение общих свойств веществ в их связи с периодическим законом привело к решению почти всех задач, поставленных Менделеевым, и к выполнению почти всех оставленных им заветов. Нерешенный по-прежнему остается лишь наиболее коренной вопрос, поставленный Менделеевым: что такое масса и тяготение? Многие из современных физиков работают над этим вопросом.

б) *Открытие новых элементов и их групп.* Выше уже говорилось о предсказании и последующем открытии: протактиния — на основе закона сдвига, гафния — на основе периодической системы элементов, истолкованной с позиций квантовой и электронной теорий, и рения — на основе той же системы в ее геохимическом истолковании. Все эти предсказания основывались на периодическом законе и исходили из допущения, что неизвестные элементы *существуют* в природе и что их надо только обнаружить в ней, найти среди других ее веществ и тел. Последним открытием такого же рода было открытие в 1939 г. *М. Перэ* (Франция)

элемента 87 среди продуктов радиоактивного распада актиния; новый элемент М. Перэ назвала францием в честь своей родины. Остальные же недостающие элементы внутри системы (43, 61 и 85) были открыты совершенно иным путем: будучи неустойчивыми, они не существуют в природе в условиях Земли; поэтому, для того чтобы их открыть, их надо было искусственно приготовить, *синтезировать*.

Так, в 1937 г. *Сегрэ* и *Перэ* (Италия) синтезировали элемент 43, бомбардируя ядра молибдена (элемент 42) дейтронами, ускоренными на циклотроне. Эти физики заранее руководствовались тем соображением, что присоединение к ядру 42 одного протона вместе с нейтроном вызовет сдвиг элемента на одно место вправо, что и осуществилось на деле. Следовательно, и здесь периодический закон служил руководящей нитью для экспериментального исследования. Элемент 43 был назван технецием в знак того, что он был приготовлен искусственно, а не найден в готовом виде в природе.

Аналогичным образом в 1940 г. тот же *Сегрэ* с сотрудниками синтезировал элемент 85, названный астатином (неустойчивым). Синтез элемента 61 был особенно труден и осуществлялся на протяжении целого десятилетия (1938—1947 гг.) учеными ряда стран; он получил названия прометия (от Прометей) не только в знак преодоления тех трудностей, с которыми было связано его получение, но и в знак предостережения об опасности использования атомной энергии «стервятником войны», который таким способом может наказать человечество за похищение у природы одной из ее тайн. Название прометий символизирует стремление передовых ученых к использованию атомной энергии и синтеза новых элементов для мирных целей в интересах людей, а не во вред им.

Начав открытие новых элементов с синтеза элементов, приходившихся на пустовавшие еще места внутри периодической системы, физики перешли затем к синтезу трансурановых элементов. Первым был получен в 1940 г. элемент 93 путем действия медленных нейтронов на ядра урана U^{238} и последующего бета-распада образовавшихся ядер U^{239} . Этот элемент был назван нептунием в знак того, что он в периодической системе элементов стоит непосредственно после урана так же, как в солнечной системе за планетой Уран следует планета Нептун. Эта аналогия идет гораздо дальше. Теоретическое предвидение *Лаверрье* неизвестной тогда еще планеты (будущего Нептуна) на основе законов Ньютона и ее последующее эмпирическое открытие явились практической проверкой и подтверждением правильности гелиоцентрической системы

Коперника и законов механика Ньютона. Подобно этому, теоретическое предвидение на основе периодического закона неизвестного и даже не существующего в естественных условиях на Земле элемента 93 и его последующее эмпирическое приготовление явились столь же блистательным подтверждением на практике правильности самого периодического закона в его ядерно-физическом истолковании. Название нептуния подчеркнуло, таким образом, историко-познавательную связь между периодическим законом Менделеева и великими открытиями *Коперника* (Польша), *Кеплера* (Германия), *Галилея* (Италия), *Ньютона* (Англия) и *Лавуазье* (Франция).

Тот же смысл подчеркнут в названии элемента 94 (плутоний), который был обнаружен в 1941 г. *Сиборгом* с сотрудниками (США) в продуктах бета-распада нептуния: как за Нептуном в солнечной системе следует позднее открытый ее компонент Плутон, так за нептунием в периодической системе элементов следует позднее обнаруженный элемент плутоний. В 1944 г. тем же Сиборгом с сотрудниками был получен элемент 94, названный америцием в честь Америки, и элемент 95, названный кюрием в честь Марии Склодовской-Кюри и Пьера Кюри, открывших радий и тем самым заложивших основу не только для поисков новых радиоактивных элементов, но для всей науки о радиоактивности. В 1950 г. теми же учеными были получены еще два трансурановых элемента 97 (берклий) и 98 (калифорний), названные так в честь города и штата, где они были синтезированы.

Позднее в США были синтезированы еще 4 трансурановых элемента: 99 — эйнштейний и 100 — фермий (названные в честь Эйнштейна и Ферми — выдающихся современных физиков), 101 — менделевий, названный так в честь создателя периодической системы элементов, и 102 — нобелий (названный в честь Нобеля, чье имя носит Институт в Стокгольме, где был синтезирован этот элемент).

Синтезирование неизвестных, несуществующих в природных условиях на Земле элементов в нем меньшей степени, чем предсказание и нахождение в природе новых элементов, подтверждало на практике правильность периодического закона, который служил общей основой как для предвидения новых элементов, так и для их искусственного приготовления.

Синтетическое получение новых трансурановых элементов выдвинуло задачу определения их места в периодической системе элементов. Эта задача оказалась до некоторой степени аналогичной:

той задачей, которая встала в свое время в отношении определения места редкоземельных элементов. Первоначально здесь возникли большие трудности. Еще в 1921 г. Бор выдвинул предположение, что заполнение 5f-подгруппы начнется у элемента 94 и что члены этого семейства окажутся в группе VII. Позднее, когда были уже синтезированы элементы 93 и 94, казалось, что новое семейство начинается с урана («ураниды») и что заполнение 5f-подгруппы начинается с элемента 93. Было высказано также мнение, что новое семейство начинается с тория («торида»). Наконец, было выдвинуто предположение, что 7-й период системы элементов имеет такое строение, как и ее 6-й период, и что новое семейство должно начинаться с актиния (группа III). Впоследствии оказалось, что кюрий представляет собою полный аналог гадолиния (т. е. что Cm есть экагадолиний), далее, что Bk есть экатербий, а Cf — экадиспрозий. Тем самым было установлено, что новое семейство действительно начинается с Ac (экалантана) и представляет собою «актиниды» или, по терминологии С. А. Щукарева, «актиноиды». Но подобно тому, как церий кроме Ce_2O_3 дает CeO_2 , сходную до известной степени с ZrO_2 и HfO_2 , так и торий дает ThO_2 , представляющую собой полный аналог CeO_2 . Далее, Pa оказывается пятивалентным элементом, а U — шестивалентным. Соединения же низших валентностей этих элементов (R_2O_3) являются полными аналогами соответствующих лантаноидов, подобно тому, как в Ce_2O_3 обнаруживаются все характерные признаки редкоземельного элемента. В высших же степенях валентности у этих элементов появляются сходства с элементами групп IV, V и VI (соответствующих подгрупп). Элементы же 93, 94 и 95, кроме того, образуют высшую валентность, равную шести (как у урана), благодаря чему ведут себя до некоторой степени (Np — в наибольшей, а Am — в наименьшей мере) как элементы, сходные с ураном. Лишь начиная с элемента 96 семейство «актиноидов» дает полную аналогию с семейством «лантаноидов». Несмотря на эти отклонения, оправдалось предположение, что 7-й период периодической системы построен так же, как и ее 6-й период.

в) Разработка периодической системы элементов в целом. После смерти Менделеева, как и при его жизни, было выдвинуто множество новых вариантов изображения его периодической системы элементов. Короткую форму таблицы разрабатывали Морозов (Россия), Браунер (Чехословакия), Бауэр (Германия), Щукарев, Селинов, Шемякин (СССР), Мэн Смит (Англия),

Центнершвер (Польша), *Ридберг* (Швеция), *Радулеску* (Румыния) и другие. Длинную форму таблицы разрабатывали *Штайгмюллер* (Германия), *Рамзай* (Англия), *Аддамс* (США), *Ферсман* (СССР), *Вернер* и *Пфейффер* (Швейцария) и другие. Длинную таблицу в ее лестничной форме разрабатывали *Бор* (Дания), *Жанет* (Испания), *Мэргери* (Англия), *Некрасов* (СССР) и другие. Особый вариант длинной таблицы с ее подразделением на первичную (Н), вторичную, третичную и четвертичную (лантаноиды) системы выдвинул *К. Шмидт* (Германия). *Ван дер Брук* (Голландия) предложил кубическую форму системы. *Содди* (Англия), *Эмерсон* (США) и другие разрабатывали спиральную форму системы; *Курбатов* (СССР) придал этой форме гиперболоидное выражение. Было предложено еще много иных способов изображения периодической системы элементов, которые подчеркивали те или иные стороны периодического закона.

Одно время среди некоторых химиков и, особенно, физиков усиленно распространялось мнение, будто классическая таблица Менделеева, представляющая собой короткую форму периодической системы элементов, устарела, не соответствует современному уровню развития науки о строении вещества и должна быть оставлена. Взамен нее предлагались различные варианты лестничной таблицы и прежде всего так называемая таблица Бора—Томсена. Эта последняя представляет собой не что иное, как видоизменение первоначальной таблицы Менделеева, носившей у него название «Опыт системы элементов». Менделеев не случайно в течение 1869—1870 гг. перешел от этой первоначальной, несовершенной формы периодической системы к ее короткой форме, поскольку именно короткая форма системы наилучшим образом выражала все наиболее существенные отношения между элементами. Раскрытие электронного строения атомов позволило дать более глубокое теоретическое обоснование не только самой периодической системе элементов, но и короткой форме ее изображения. В отличие от всех других графических форм системы короткая таблица совершенно отчетливо отражает то решающее обстоятельство, что построение электронной оболочки идет не однообразно, не прямолинейно, а зигзагообразно, с возвращением назад, к недостроенным слоям, причем число валентных электронов периодически изменяется от 1 до 8 независимо от того, идет ли заполнение нового электронного слоя или достройка внутреннего слоя. Как раз по этой причине, придерживаясь электронной теории, нельзя ставить все элементы каждого периода

в один ряд, нельзя нивелировать их «места» в системе, рассматривая их как вполне равноценные, короче говоря, нельзя рассматривать каждый период в системе как одну ровную, сплошную ступень, как это делает лестничная таблица. Ибо внутри каждого большого периода имеются свои ступени, которые не просто следуют одна за другой, но явно заходят одна за другую и образуют внутри большой ступени более мелкие ступени, а внутри этих последних еще более мелкие (лантаноиды, актиноиды).

Это не только объясняет, но делает необходимым с точки зрения электронной теории строения атомов сдвигание больших периодов и образование двух подгрупп (главной и побочной) в пределах одной группы системы, характеризующихся определенным значением максимальной валентности по кислороду. Тем самым для современной атомной физики, так же как и для химии XIX в., наиболее совершенной формой периодической системы элементов неизменно остается классическая (короткая) таблица Менделеева. Поэтому не соответствует действительности утверждение, будто короткая таблица Менделеева отвечала духу старой атомистической теории XIX в., а духу новой атомистики XX в., основанной на электронных и квантовых представлениях, отвечает лестничная таблица, видоизмененная Бором и его последователями. Классическая короткая таблица Менделеева была и остается наиболее совершенной формой периодической системы элементов, как бы специально приспособленной для выражения этой системы в ее современном понимании. Обоснование короткой таблицы элементов с точки зрения электронной теории дано *Некрасовым* (СССР).

Ниже приводится периодическая система элементов Д. И. Менделеева в ее современном виде. Число, стоящее над символом элемента, означает его порядковый номер, число, стоящее справа от символа, — атомный вес. Место водорода H должно находиться одновременно над Li и над F, что отмечено помещением H вторично в скобках в группе VII. Семейства лантаноидов и актиноидов показаны как продолжение клеток La и Ac, причем те и другие сдвинуты, поскольку они должны попасть в группу III. От La указан (наискось) непосредственный переход к Hf, а от Ac — к не известному еще элементу 104. Поскольку Ce и Th ведут себя не только как аналоги соответственно La и Ac, но и проявляют себя как четырехвалентные элементы, т. е. как аналоги элементов группы IV, они отделены от вышестоящих элементов прерывистой линией. То же сделано для Pa и U. Никаких стрелок, соединительных линий и внутренних ра-

мок (простых и двойных), как это делает современная лестничная таблица, здесь не требуется для графического выражения сложных, многосторонних отношений между элементами. В короткой таблице это достигается исключительно в силу ее весьма гибкой формы.

Развитие периодической системы элементов, равно как и всего учения о физическом строении материи и о ее физических свойствах, за последние 40—45 лет столь же ярко подчеркивало международный характер гигантской работы, проделанной учеными, как это было подчеркнуто ранее ходом подготовки открытия периодического закона, а также всей дальнейшей разработкой этого закона современниками Менделеева. Вклад в учение о периодическом законе и связанные с ним физико-химические и геохимические учения внесли в XX в. ученые России, ныне СССР, ученые Англии и Франции, Германии и США, Польши и Чехословакии, Венгрии и Румынии, Италии и Австрии, Дании и Швейцарии, Швеции и Норвегии, Китая, Индии и Японии, Голландии и Испании и других стран. Международный характер проводимой широким фронтом разработки периодического закона Д. И. Менделеева отражен в том факте, что в дополнение к ранее данным названиям вновь найденных элементов — галлий в честь Франции, скандий в честь Скандинавии, германий в честь Германии, полоний в честь Польши, европий в честь всей Европы — появились названия элементов, открытых за последние 30 лет, данные в честь Франции и Америки, городов Дании (гафний — от старого названия Копенгагена) и США (берклий), областей Германии (рений — в честь Рейнской области) и США (калифорний). В этой связи особый смысл приобретает название 101-го элемента «менделевий». Тот факт, что имя *русского* ученого дали этому элементу открывшие его *американские* ученые, символизирует собою исключительно высокую оценку роли нашего великого соотечественника в развитии мировой науки. Отныне элемент менделевий своим названием всегда будет знаменовать собою то, что периодический закон Менделеева сыграл выдающуюся роль не только в деле нахождения в природе еще не открытых элементов, но и в деле искусственного приготовления новых элементов, которые не встречаются в естественных условиях на Земле. К числу последних относится и менделевий. Тем самым этот элемент как бы олицетворяет собою всемогущество человеческого разума, способного двигаться безгранично по пути от незнания к знанию, особенно когда это победное движение совершается на основе уже познанного

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. СОВРЕМЕННЫЙ ВИД

Группы		Г р у п п ы									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0	
I	1	H 1.008						(H)		² He 4	
II	2	³ Li 6.9	⁴ Be 9	⁵ B 10.8	⁶ C 12	⁷ N 14	⁸ O 16	⁹ F 19		¹⁰ Ne 20.2	
III	3	¹¹ Na 23	¹² Mg 24.3	¹³ Al 27	¹⁴ Si 28.1	¹⁵ P 31	¹⁶ S 32.1	¹⁷ Cl 35.5		¹⁸ Ar 39.9	
IV	4	¹⁹ K 39	²⁰ Ca 40.1	²¹ Sc 45	²² Ti 47.9	²³ V 51	²⁴ Cr 52	²⁵ Mn 59.9	²⁶ Fe 55.8	²⁷ Co 58.9	
V	5	²⁹ Cu 63.6	³⁰ Zn 65.4	³¹ Ga 69.7	³² Ge 72.6	³³ As 74.9	³⁴ Se 79	³⁵ Br 79.9		³⁶ Kr 83.7	
	6	³⁷ Rb 85.5	³⁸ Sr 87.6	³⁹ Y 88.9	⁴⁰ Zr 91.2	⁴¹ Nb 92.9	⁴² Mo 95.9	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru 101.1	⁴⁵ Rh 102.9	
7	⁴⁷ Ag 107.9	⁴⁸ Cd 112.4	⁴⁹ In 114.8	⁵⁰ Sn 118.7	⁵¹ Sb 121.8	⁵² Te 127.6		⁵³ I 126.9		⁵⁴ Xe 131.3	
VI	8	⁵⁵ Cs 132.9	⁵⁶ Ba 137.1	⁵⁷ La 138.9	⁵⁸ Ce 140.1	⁵⁹ Pr 140.9	⁶⁰ Nd 144.2	⁶¹ Pm	⁶² Sm 150.1	⁶³ Eu 152	
	9	⁷⁹ Au 197	⁸⁰ Hg 200.6	⁸¹ Tl 204.4	⁸² Pb 207.2	⁸³ Bi 209	⁸⁴ Po 210	⁷⁴ W 183.9	⁷⁵ Re 186.3	⁷⁶ Os 190.2	
10		⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra 226	⁸⁹ Ac 227	⁹⁰ Th 232	⁹¹ Pa 231	⁹² U 238.1	⁸⁵ At	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	
VII	11	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² —	¹⁰³ —	¹⁰⁴ —	¹⁰⁵ —	¹⁰⁶ —	¹⁰⁷ —	¹⁰⁸ —	
		¹¹¹ —	¹¹² —	¹¹³ —	¹¹⁴ —	¹¹⁵ —	¹¹⁶ —	¹¹⁷ —	¹¹⁸ —	¹¹⁹ —	

фундаментального закона природы, которому подчиняются все химические элементы в мире.

Как ярко в наше время подтверждаются все новыми и новыми открытиями знаменательные, можно сказать пророческие, слова Н. Н. Бекетова, сказанные им еще в 1893 г., о том, что летоисчисление и эру в химии принято считать с момента обнародования периодического закона Менделеева.

Сказанное выше свидетельствует о том, какое огромное значение имеет разработка и изучение научного наследия Д. И. Менделеева, творца периодической системы элементов, который своим открытием периодического закона начал новую эпоху в развитии учения о веществе и заложил основы современной химии, а также в значительной мере и современной физики. Выполнению этой задачи посвящен выпускаемый том классических работ Менделеева по периодическому закону.

СПИСОК УСТАРЕЛЫХ ТЕРМИНОВ И СИМВОЛОВ

Устарелые термины

Антиномий — сурьма.

Арсеник — мышьяк.

Атомность — валентность, главным образом по водороду.

Атомные соединения — образованные непосредственным соединением элементов (т. е. отдельных атомов за счет насыщения их основной атомности).

Волчец — вольфрам.

Глиний — алюминий.

Глиций — бериллий.

Дидим, дидимий — смесь празеодима и неодима, принимавшаяся долгое время за самостоятельный химический элемент.

Ильмений — предполагавшийся элемент, открытие которого не подтвердилось.

Меркурий — ртуть.

Металлоиды — неметаллы.

Молекулярные соединения — образованные непосредственным соединением молекул различных веществ, причем не за счет основной атомности элементов.

Пай — атомный вес, как правило, но иногда и эквивалент.

Пайный вес — атомный вес (иногда, но редко, эквивалентный вес).

Потасий — калий.

Сатурн — свинец.

Силиций — кремний.

Содий — натрий.

Типические элементы — легчайшие элементы первых периодов в системе от Н до Na.

Типы — четыре вещества: H_2 , HCl , H_2O , NH_3 (согласно Жерару) и пятое: CH_4 (по Кекуле), в соответствии с составом и превращениями (химическими) которых образуются якобы все остальные соединения.

Тунгстен — вольфрам.

Формы соединений — различные по составу соединения данного элемента R с другими элементами (O, H, Cl и т. д.), выражаемые общими формулами: RX , RX_2 , RX_3 и т. д. до RX_8 , где $X=H$, Cl , $1/2 O$ и т. д.

Циркон — цирконий, если обозначает элемент.

Частица — молекула.

Частичный — молекулярный.

Эрбий — смесь эрбия, иттербия и некоторых других редкоземельных элементов, принимавшаяся до их разделения за самостоятельный химический элемент.

Эфилъ — этил.

Устарелые или редкоупотребляемые символы:

$Am = NH_4$ (аммоний).

$Bo = B$ (бор).

$Cy = CN$ (циан)

$Di =$ («дидим», оказавшийся смесью $Pr + Nd$).

$Et = C_2H_5$ (этил).

$Fl = F$ (фтор).

$Gl = Be$ (бериллий).

$Il =$ («ильмений»).

$Ka = K$ (калий).

$Me = CH_3$ (метил).

$Ni = Nb$ (ниобий в тех случаях, когда он записан рядом с Ta)

$Ph = P$ (фосфор).

$Pl = Pd$ (палладий)

$R, Ro = Rh$ (родий).

$Rh = Ru$ (рутений в тех случаях, когда родий пишется как Ro).

$Ter = Tb$ (тербий).

$Ur = U$ (уран).

$Va = V$ (ванадий).

$Wo, Wolf = W$ (вольфрам).

$Yt = Y$ (иттрий).

Π — (вес пая).

СПИСОК СОКРАЩЕННЫХ НАЗВАНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращенные названия литературных источников

Сборники работ Д. И. Менделеева

- сб. 1926 г. — Д. И. Менделеев. Периодический закон. Под ред. Б. Н. Меншуткина. Серия «Классики естествознания», кн. 15, ГИЗ, 1926.
- сб. 1931 г. — Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов. Соотношение свойств с атомным весом элементов. Естественная система элементов. Периодическая законность химических элементов (Избранные места). Примечания Д. Л. Талмуда. Серия «Классики мировой науки». Приложение к журн. «Вестник знания», Лениблиздат, 1931.
- сб. 1934 г. — Д. И. Менделеев. Периодический закон. 1834—1934. Составители М. П. Дукельский, А. В. Раковский, Ю. Б. Румер. Госхимиздат, 1934.
- т. II — Д. И. Менделеев. Избранные сочинения, т. II. Периодический закон. Собрано и обработано проф. В. Я. Курбатовым. Госхимтехиздат, Ленингр. отд., 1934.

Архивные материалы Д. И. Менделеева

- Архив, т. I — Архив Д. И. Менделеева, т. I. Автобиографические материалы. Сборник документов. Ленингр. гос. унив. им. А. А. Жданова. Музей-архив Д. И. Менделеева. Ленинград, 1951.
- Научный архив, т. I — Д. И. Менделеев. Научный архив, т. I. Периодический закон. Естественная система элементов. Рукописи и таблицы. 1869—1871. Изд. АН СССР, 1953.

Собрание сочинений Д. И. Менделеева

т. I, т. III—XXV — Д. И. Менделеев. Сочинения (т. III назван томом III «Избранных сочинений»). Изд. Госхимтехиздат, Ленингр. отд. (т. I—VII, 1934—1937) и Изд. АН СССР (т. VIII—XXV, 1947—1955); т. II этого собрания сочинений указан выше в числе сборников.

Журналы и ежегодники

ЖРХО — Журнал Русского химического общества.

ЖРХОиФО — Журнал Русского химического общества и физического общества.

ЖРФХО — Журнал Русского физико-химического общества.

Ann. Ch. et Phys. — Annales de Chimie et de Physik, Paris.

Archives — Archives des Sciences physiques et naturelles.

Berichte — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bulletin или Бюллетень — Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg.

Chem. News — The Chemical News and Journal of Physical science.

Compt. Rend. или C. R. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris.

Jahresbericht — Jahresbericht für Fortschritte der physischen Wissenschaften (позднее — der Chemie und Mineralogie), herausgegeben von J. J. Berzelius (до 1848 г.), von Liebig und Kopp (с 1849 г.), Thübingen.

Journal f. pr. Ch. или J. f. pr. Ch. — Journal für praktische Chemie von Otto Linné Erdmann.

L'Institut — L'Institut, Journal des Académies et sociétés scientifiques de la France et de l'Etranger, Paris.

Liebig's Annalen или Анналы Либиха — Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeben von Liebig und Wöhler, Heidelberg.

Mélanges — Mélanges physiques et chimiques.

Phil. Mag. — Philosophical Magazine and Journal of Science.

Phil. Trans. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London.

Pogg. Ann. или Анналы Поггендорфа — Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben zu Berlin von J. C. Poggendorff, Leipzig.

Z. f. Ch. — Zeitschrift für Chemie.

Прочие сокращения

РХО — Русское химическое общество.

РФО — Русское физическое общество.

РФХО — Русское физико-химическое общество.

Музей-архив при ЛГУ — Музей-архив Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете имени А. А. Жданова.

У. Об. — удельный объем.

а. в. — атомный вес.

ф. — фотокопия (указывается номер курсивом, например, ф. 1).

ст. — статья (указывается номер жирным шрифтом, например, ст. 1).

доб. — добавление (указывается номер и раздел жирным шрифтом). Например, доб. 2j означает, что имеется в виду добавление 2 из раздела J).

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

Фотокопии

1. Автограф раннего варианта периодической системы элементов . . .	8/9
2. Рукопись, с которой был набран отдельный листок «Опыт системы элементов»	8/9
3. Автограф раннего варианта «короткой» таблицы элементов	19
4. Часть таблицы элементов с указанием на сдваивание рядов	25
5. Автограф таблицы элементов с частично укороченными рядами . . .	25
6. Автограф «короткой» таблицы элементов с атомными объемами: «Удельные веса и удельные объемы»	35
7. Отдельные ряды «короткой» таблицы элементов с атомными объемами	37
8. Часть больших периодов элементов с атомными объемами: «Группы по величине атомов»	45
9. набросок «короткой» таблицы элементов с первыми исправлениями атомных весов	61
10. набросок «короткой» таблицы элементов с дальнейшими исправле- ниями атомных весов и перестановкой некоторых элементов . .	62/63
11. Автограф «короткой» таблицы элементов с нумерацией рядов и столб- цов, но без VIII группы	63
12. Автограф черновой таблицы элементов для статьи «О месте церия в си- стеме элементов»	68
13. Автограф «короткой» таблицы элементов с объемами окислов . . .	179
14. Табличка разностей атомных весов у элементов нечетной и четной ва- лентности с указанием на недостающие элементы будущей нулевой группы. Составлена в феврале 1869 г.	455
15. Автограф таблицы элементов с удельными объемами их хлористых со- единений	613

Портреты

Д. И. Менделеев. Портрет работы А. И. Менделеевой 1886 г. (подлинник хранится в Музее-архиве при Ленинградском университете. Печа- тается впервые)	746/747
Д. И. Менделеев. Портрет работы И. Н. Крамского (подлинник хранится в Музее-архиве при Ленинградском университете)	770/771

СОДЕРЖАНИЕ

ОСНОВНЫЕ СТАТЬИ

1. Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве (17 февраля/1 марта 1869 г.)	9
2. Соотношение свойств с атомным весом элементов (6 марта 1869 г.)	11
3. Об атомном объеме простых тел (23 августа 1869 г.)	32
4. О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов (2 октября 1869 г.)	50
5. О месте церия в системе элементов (24 ноября/6 декабря 1870 г.).	59
6. Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств не открытых элементов (29 ноября 1870 г.)	69
7. Периодическая законность химических элементов (июль/август 1871 г.)	102
1) Сущность закона периодичности	107
2) Применение закона периодичности к систематике элементов	124
3) Применение закона периодичности к определению атомных весов мало исследованных элементов	131
4) Применение закона периодичности к определению свойств не открытых еще элементов	150
5) Применение закона периодичности к исправлению величины атомных весов	157
6) Применение закона периодичности к дополнению сведений о формах химических соединений	161
8. Заметка о перекисях (октябрь 1871 г.)	177
9. О весе атома иттрия (рукопись конца 1871 г.)	182
10. О применимости периодического закона к церитовым металлам, ответ на статью Раммельсберга (февраль 1873 г.)	184
11. Заметка по поводу открытия галлия (конец 1875 г.)	198
12. Реферат сообщения «Заметка о „редких“ металлах и периодическом законе». Выписка из протокола заседания Отделения химии Р. Ф.-Химического Общества (8 октября 1881 г.)	203
13. Периодическая законность химических элементов. Фарадеевское чтение в Лондонском Химическом Обществе (23 мая/4 июня 1889 г.)	208
14. Периодическая законность химических элементов (1898 г.)	237

1. Сущность периодической законности	248
2. История и приложение периодической законности	259
3. Оправдание периодической законности новооткрытыми эле- ментами	261
4. Приложение периодической законности к определению величины атомного веса	264
5. Дальнейшие исследования по периодической законности	268
15. Сходство элементов и периодический закон. Глава пятнадцатая из восьмого издания «Основ химии» (июль 1905 г.)	274
{1. Изоморфизм}	275
{2. Формы соединений. Солеобразные окислы}	280
{3. Периодический закон}	287
{4. Удельные веса и объемы}	300
Дополнения к главе 15. Сходство элементов и периодический закон . . .	307

ДОБАВЛЕНИЯ

А. Таблицы элементов и их соединений из восьми изданий «Основы химии» (1869—1905 гг.)	339
1а. Из первого издания	339
2а. Из второго издания	341
3а. Из третьего издания	342
4а. Из четвертого издания	347
5а. Из пятого издания	352
6а. Из шестого издания	355
7а. Из седьмого издания	362
8а. Из восьмого издания	366
В. Фрагменты {о периодическом законе} из первого издания «Основ химии». Последний выпуск (конец 1870 г. — начало 1871 г.) . . .	370
1b. {Об атомных весах тория и церия}	370
2b. {О месте платиновых металлов в системе и о сущности перио- дического закона}	375
3b. {Формулировка периодического закона в связи с общим учением о химических элементах}	382
С. {Выступления Д. И. Менделеева в иностранной печати по поводу истории открытия периодического закона} (1871—1880 гг.)	386
1с. К вопросу о системе элементов	386
2с. {Письмо о периодическом законе.} господину доктору Кеневиллю .	391
3с. К истории периодического закона	396

D. {Статьи об элементах и их атомных весах в Энциклопедическом словаре}. (1892—1904 гг.)	407
1d. Вес атомов	407
2d. Элементы (химические)	415
E. Фрагменты {о проверке периодического закона на практике} из восьмого издания «Основ химии» (1905 г.)	426
1e. {Об атомном весе бериллия и его месте в системе}	426
2e. {Открытие галлия и скандия. Об атомном весе индия. О месте редкоземельных элементов в системе}	427
3e. {Открытие германия}	434
4e. {Об атомном весе теллура}	436
5e. {Об атомных весах платиновых элементов и золота}	437
F. {Выступления по вопросу о единстве и превращаемости элементов в связи с периодическим законом} (1886—1905 гг.)	438
1f. Реферат сообщения «О единстве вещества в связи с периодическим законом»	438
2f. Золото из серебра	439
3f. Выступление по докладу Б. Ф. Браунера	450
4f. Фрагмент {о гипотезе Праута} из 8-го издания «Основ химии»	451
G. {Выступления по поводу открытия аргона и радиоактивности в связи с периодическим законом} (1895—1905 гг.)	453
1g. Рефераты двух сообщений {об аргоне}	453
2g. Аргон, новая составная часть воздуха	457
3g. Попытка химического понимания мирового эфира	470
4g. Фрагмент {об аргоне и его аналогах} из 8-го издания «Основ химии»	517
5g. Фрагмент {о радиоактивности} из 8-го издания книги «Основы химии»	522
H. {Работы общетеоретического характера о веществе и его строении, о способах его исследования} (1889—1905 гг.)	529
1h. Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона	529
2h. Вещество	555
3h. Фрагмент {о предмете и задачах химии как науки об элементах} из 8-го издания «Основ химии»	580
4h. Фрагменты {о веществе и способах его познания} из 8-го издания «Основ химии»	589
5h. Фрагмент {о строении вещества} из 8-го издания «Основ химии»	594
I. {Рефераты сообщений об открытии, разработке и подтверждении периодического закона} (1869—1881 гг.)	605
1i {Рефераты сообщений, напечатанных полностью}	605
2i. {Рефераты сообщений, не воспроизведенных полностью}	609

Л. {Из работ, послуживших подготовкой к открытию периодического закона} (1855—1861 гг.)	616
1j. {Об изоморфизме}. Таблицы элементов и их соединений из диссертации «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу»	616
2j. {Об удельных объемах}. Положения, избранные для защищения на степень магистра химии	636
Таблицы из диссертации «Удельные объемы»	646
3j. {Об атомных весах}. Химический конгресс в Карлсруэ. (Письмо к А. А. Воскресенскому)	660
4j. {О формах или составе соединений}. Опыт теории пределов органических соединений	669

П Р И Л О Ж Е Н И Я

От редактора-составителя	677
Комментарии Д. И. Менделеева к своим работам по периодическому закону	682
Примечания к основным статьям	687
Примечания к добавлениям	711
Библиографический указатель трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону	732
Краткие сведения о жизни и научной деятельности Д. И. Менделеева и о его работе над периодическим законом	746
Б. М. Кедров. Периодический закон Д. И. Менделеева и мировая наука	771
Список устарелых терминов и символов	821
Список сокращенных названий и обозначений	823
Список иллюстраций	826

Дмитрий Иванович Менделеев

Периодический закон

*

*Утверждено к печати
редколлегией серии «Классики науки»
Академии наук СССР*

*

Редактор издательства *Н. П. Мостовенко*
Технический редактор *Е. В. Макуни*

РИСО АН СССР № 1—103В. Сдано в набор 1/III 1957 г.
Подп. в печать 16/IV 1958 г. Формат бум. 70×92¹/₁₆.
Печ. л. 52=60,84 усл. +6 вкл. Уч.-изд. лист. 45,7.
Тираж 7000. Изд. № 938. Тип. зак. 137.
Цена 33 руб.

*

Издательство Академии наук СССР.
Москва, Б-64, Подсосенский пер., д. 21

1-я тип. изд.-ва АН СССР
Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

О п е ч а т к и

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
62	15 сн.	го	его
124	15 св.	атомной	атомном
180	4 св.	вышей	высший
369	в табл.	малые периоды	{ малые периоды }
370	10 сн.	на	не
769	14 св.	за	на

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ
ЗАКОН



35 P/5